

(19)



(11)

EP 3 460 864 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.03.2019 Patentblatt 2019/13

(51) Int Cl.:
H01L 51/54 ^(2006.01) **H01L 51/52** ^(2006.01)
H01L 33/50 ^(2010.01)

(21) Anmeldenummer: **18205568.1**

(22) Anmeldetag: **05.03.2013**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

- **Voges, Frank**
67098 BAD DUERKHEIM (DE)
- **Kroeber, Jonas**
60311 FRANKFURT AM MAIN (DE)
- **Stoessel, Philipp**
60389 FRANKFURT AM MAIN (DE)
- **Kaiser, Joachim**
64289 Darmstadt (DE)

(30) Priorität: **15.03.2012 EP 12001759**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en) nach Art. 76 EPÜ:
13707555.2 / 2 826 079

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 12.11.2018 als Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(71) Anmelder: **Merck Patent GmbH**
64293 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder:
• **Pflumm, Christof**
64291 DARMSTADT (DE)

(54) **ELEKTRONISCHE VORRICHTUNGEN**

(57) Die Anmeldung betrifft eine elektronische Vorrichtung enthaltend Anode, Kathode, mindestens eine emittierende Schicht zwischen Anode und Kathode, mindestens eine p-dotierte Schicht A, welche ein Mono-Triarylammin als Host enthält, sowie mindestens eine Schicht B enthaltend ein Mono-Triarylammin. Weiterhin betrifft die

Erfindung eine p-dotierte Mischung enthaltend ein Mono-Triarylammin der Formel (II), (III) oder (IV) als Host und eine Elektronenakzeptorverbindung als Dotanden und die Verwendung der Mischung in einer elektronischen Vorrichtung.

EP 3 460 864 A1

Beschreibung

5 **[0001]** Die vorliegende Anmeldung betrifft eine elektronische Vorrichtung enthaltend Anode, Kathode, mindestens eine emittierende Schicht zwischen Anode und Kathode, mindestens eine p-dotierte Schicht A, welche ein Mono-Triarylamin als Host enthält, sowie mindestens eine Schicht B enthaltend ein Mono-Triarylamin. Insbesondere betrifft die Erfindung eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung (OLED) enthaltend den oben genannten Schichtaufbau. Weiterhin betrifft die Erfindung eine p-dotierte Mischung enthaltend ein Mono-Triarylamin der Formel (II), (III) oder (IV) als Host und eine Elektronenakzeptorverbindung als Dotanden und die Verwendung der Mischung in einer elektronischen Vorrichtung.

10 **[0002]** Elektronische Vorrichtungen enthaltend organische Schichten sind aktuell Gegenstand intensiver Forschung. Von besonderem Interesse sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, die beispielsweise in Displays von mobilen elektronischen Geräten oder als Beleuchtungselemente verwendet werden.

15 **[0003]** Im Stand der Technik bekannt, z. B. in EP 1463130 A2 und DE 102007031220 A1, sind elektronische Vorrichtungen enthaltend eine oder mehrere p-dotierte Schichten enthaltend einen Dotanden und ein Hostmaterial, wobei das Hostmaterial eine organische Stickstoffverbindung darstellen kann.

[0004] Weiterhin ist bekannt, beispielsweise aus US 5093698 A, dass durch Dotierung von Loch- oder Elektronentransportschichten in elektronischen Vorrichtungen deren Leitfähigkeit deutlich erhöht werden kann.

20 **[0005]** Weiterhin im Stand der Technik bekannt sind elektronische Vorrichtungen enthaltend Mono-Triarylamine als Materialien für die Lochtransportierende oder emittierende Schicht, beispielsweise aus EP 1885008 A1 und JP 1995053955 A.

[0006] Äußerst wichtig bei der Entwicklung neuer elektronischer Vorrichtungen sind die Langzeitstabilität der Vorrichtungen und ihre Leistungsdaten, insbesondere Betriebsspannung und Effizienz. Obwohl Fortschritte erzielt worden sind, besteht in allen diesen Punkten weiterhin Verbesserungsbedarf gegenüber den im Stand der Technik bekannten Ausführungsformen.

25 **[0007]** Technische Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer elektronischen Vorrichtung, welche in einem oder mehreren der oben genannten Punkte Langzeitstabilität und Leistungsdaten bessere Eigenschaften aufweist als die im Stand der Technik bekannten Vorrichtungen.

[0008] Die technische Aufgabe wird durch die im Folgenden aufgeführten Gegenstände der Erfindung gelöst.

30 **[0009]** Eine elektronische Vorrichtung, enthaltend

- Anode
- Kathode,
- mindestens eine emittierende Schicht, welche zwischen Anode und Kathode angeordnet ist,
- mindestens eine p-dotierte Schicht A, die ein Mono-Triarylamin als Host enthält, sowie
- 35 - mindestens eine Schicht B enthaltend ein Mono-Triarylamin.

[0010] Dabei wird unter einer p-dotierten Schicht eine Schicht verstanden, in der freie Löcher erzeugt wurden und deren Leitfähigkeit dadurch erhöht ist. Eine umfassende Diskussion von dotierten Transportschichten in OLEDs oder in organischen Solarzellen findet sich in Chem. Rev. 2007, 107, 1233.

40 **[0011]** Unter einem Mono-Triarylamin wird eine Verbindung verstanden, welche eine einzige Triarylamingruppe aufweist. Eine Triarylamingruppe ist eine Gruppe, in der drei Aryl- oder Heteroarylgruppen an ein Stickstoffatom gebunden sind. Bevorzugt enthält das Mono-Triarylamin keine weitere Arylamino-Gruppe. Besonders bevorzugt enthält das Mono-Triarylamin keine weitere Aminogruppe.

45 **[0012]** Die elektronische Vorrichtung weist bevorzugt einen Schichtaufbau auf, bei dem Schicht A und Schicht B zwischen Anode und emittierender Schicht angeordnet sind.

[0013] Bevorzugt ist Schicht A anodenseitig von Schicht B angeordnet.

[0014] Weiterhin bevorzugt stellen Schicht A, Schicht B und die emittierende Schicht organische Schichten dar, d.h. Schichten, welche im Wesentlichen aus einer oder mehreren organischen Verbindungen bestehen.

50 **[0015]** Bevorzugt ist weiterhin eine Vorrichtung, die die folgende Schichtenfolge aufweist zwischen Anode und emittierender Schicht, wobei die Schichten unmittelbar aneinander angrenzen:

- Anode
- Schicht A
- Schicht B
- 55 - emittierende Schicht.

[0016] Diese Ausführungsform entspricht der in Fig. 1 abgebildeten Struktur der elektronischen Vorrichtung (1), wobei Anode (2), Schicht A (3), Schicht B (4), emittierende Schicht (5), Elektronentransportschicht (6) und Kathode (7) auf-

einander abfolgen und unmittelbar aneinander angrenzen.

[0017] Bevorzugt ist weiterhin eine Elektroneninjectionsschicht (6a) zwischen Elektronentransportschicht (6) und Kathode (7) vorhanden, wie in Fig. 2 gezeigt.

[0018] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist eine weitere Schicht C zwischen Schicht B und der emittierenden Schicht vorhanden. Eine mögliche Schichtenanordnung der elektronischen Vorrichtung (1) entsprechend dieser Ausführungsform ist in Fig. 3 gezeigt, mit Schicht C (4a).

[0019] Die Schicht C enthält bevorzugt ein organisches Amin, besonders bevorzugt ein Triarylamin, und ganz besonders bevorzugt ein Mono-Triarylamin, wie oben definiert.

[0020] Bevorzugt grenzt die Schicht C unmittelbar an die emittierende Schicht an.

[0021] Es ist weiterhin bevorzugt, dass Schicht B oder eine andere Schicht, welche ein Mono-Triarylamin enthält, unmittelbar an die emittierende Schicht angrenzt.

[0022] Gemäß einer weiteren möglichen Ausführungsform ist zwischen Anode und Schicht A eine Schicht A' vorhanden, so dass sich der folgende Schichtaufbau ergibt zwischen Anode und emittierender Schicht, wobei die Schichten unmittelbar aneinander angrenzen:

- Anode
- Schicht A'
- Schicht A
- Schicht B
- emittierende Schicht.

[0023] Eine mögliche Schichtenanordnung der elektronischen Vorrichtung (1) entsprechend dieser Ausführungsform ist in Fig. 4 gezeigt, mit Schicht A' (2a).

[0024] Die Schicht A' enthält bevorzugt eine organische Verbindung mit Lochtransportierenden Eigenschaften, besonders bevorzugt ein organisches Amin. Ganz besonders bevorzugt liegt in der Schicht A' ein Triarylamin vor, beispielsweise ein Mono-Triarylamin, ein Bis-Triarylamin oder eine Verbindung mit mehr als zwei Triarylamingruppen. Die Schicht A' kann p-dotiert sein. In diesem Fall enthält sie bevorzugt eine organische Elektronenakzeptorverbindung als Dotand. Bevorzugte Ausführungsformen solcher Dotanden sind in einem folgenden Abschnitt aufgeführt.

[0025] Allgemein kann die elektronische Vorrichtung auch weitere Schichten enthalten, beispielsweise zusätzliche Lochtransportschichten, Elektronentransportschichten, Auskopplungsschichten, Zwischenschichten (Interlayers), Lochblockierschichten, Elektronenblockierschichten, Excitonenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten und/oder organische oder anorganische p/n-Übergänge. Dem Fachmann ist die bevorzugte Anordnung und Funktion und Kombination solcher Schichten bekannt.

[0026] Es ist allgemein bevorzugt, dass die Schichten zwischen Anode und emittierender Schicht alle mindestens ein Mono-Triarylamin enthalten. Besonders bevorzugt enthalten sie keine anderen Triarylamin-Verbindungen außer Mono-Triarylaminen. Ganz besonders bevorzugt sind ein oder mehrere Mono-Triarylamine identisch in allen Schichten zwischen Anode und emittierender Schicht vorhanden.

[0027] Die p-dotierte Schicht A hat bevorzugt eine Stärke von 1 bis 500 nm, besonders bevorzugt von 5 bis 300 nm und ganz besonders bevorzugt von 8 bis 250 nm.

[0028] Die p-dotierte Schicht A enthält bevorzugt einen Dotanden, der eine Elektronenakzeptorverbindung ist. Besonders bevorzugt ist der Dotand in der Lage, das Mono-Triarylamin zu oxidieren, hat also ein ausreichend hohes Redoxpotential, insbesondere ein höheres Redoxpotential als das Mono-Triarylamin.

[0029] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform hat der Dotand ein LUMO, welches nicht höher liegt als 0.3 eV über dem HOMO des Mono-Triarylamins, bevorzugt nicht höher als 0.2 eV und besonders bevorzugt nicht höher als 0.1 eV. Am stärksten bevorzugt hat der Dotand ein LUMO, welches gleich oder niedriger liegt als das HOMO des Mono-Triarylamins.

[0030] HOMO- und LUMO-Lagen werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung durch quantenchemische Rechnungen mit "Gaussian03W" (Gaussian Inc.) bestimmt, wie in den Ausführungsbeispielen explizit angegeben wird.

[0031] Bevorzugt hat der Dotand ein LUMO, welches kleiner als -4.6 eV ist, besonders bevorzugt kleiner als -4.8 eV und ganz besonders bevorzugt kleiner als -5.0 eV ist. Am stärksten bevorzugt hat der Dotand ein LUMO, das kleiner als -5.1 eV ist.

[0032] Als Dotanden sind prinzipiell alle Verbindungen geeignet, welche Elektronenakzeptorverbindungen darstellen und die Leitfähigkeit der organischen Schicht durch Oxidation des Hosts erhöhen können. Der Fachmann kann im Rahmen seines allgemeinen Fachwissens ohne größeren Aufwand geeignete Verbindungen identifizieren.

[0033] Insbesondere geeignet als Dotanden sind die in WO 2011/073149, EP 1968131, EP 2276085, EP 2213662, EP 1722602, EP 2045848, DE 102007031220, US 8044390, US 8057712, WO 2009/003455, WO 2010/094378, WO 2011/120709, US 2010/0096600 und WO 2012/095143 offenbarten Verbindungen.

[0034] Der Dotand der p-dotierten Schicht A ist bevorzugt gewählt aus Chinodimethanverbindungen, Azaindenofluo-

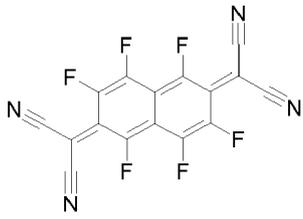
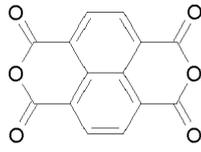
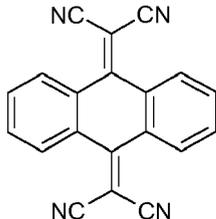
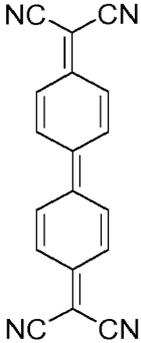
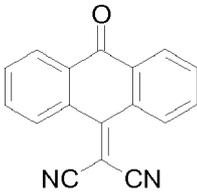
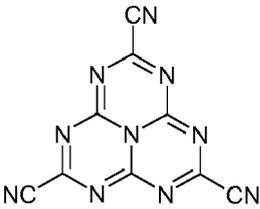
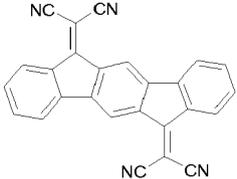
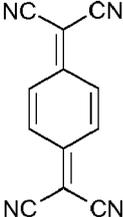
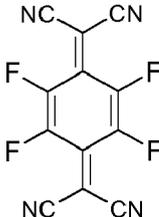
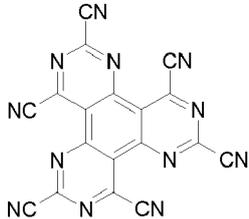
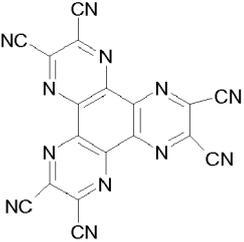
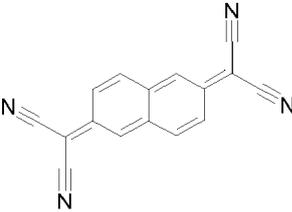
EP 3 460 864 A1

rendionen, Azaphenalenen, Azatriphenylenen, I₂, Metallhalogeniden, bevorzugt Übergangsmetallhalogeniden, Metalloxiden, bevorzugt Metalloxiden enthaltend mindestens ein Übergangsmetall oder ein Metall der 3. Hauptgruppe, und Übergangsmetallkomplexen, bevorzugt Komplexen von Cu, Co, Ni, Pd und Pt mit Liganden enthaltend mindestens ein Sauerstoffatom als Bindungsstelle.

5 **[0035]** Bevorzugt sind weiterhin Übergangsmetalloxide als Dotanden, bevorzugt Oxide von Rhenium, Molybdän und Wolfram, besonders bevorzugt Re₂O₇, MoO₃, WO₃ und ReO₃.

[0036] Bevorzugt sind weiterhin organische Verbindungen mit Elektronenakzeptoreigenschaften als Dotanden, insbesondere die folgenden Verbindungen:

10

		
(D-1)	(D-2)	(D-3)
		
(D-4)	(D-5)	(D-6)
		
(D-7)	(D-8)	(D-9)
		
(D-10)	(D-11)	(D-12)

50

[0037] Bevorzugt liegt der Dotand in der Schicht A in einer Konzentration von 0.1 bis 20 Vol-%, bevorzugt 0.5 bis 12 Vol-%, besonders bevorzugt 1 bis 8 Vol-% und ganz besonders bevorzugt 2 bis 6 Vol-% vor.

55

[0038] Die p-dotierte Schicht A kann zusätzlich zum Dotanden und dem Mono-Triarylamin noch weitere Verbindungen enthalten, beispielsweise weitere Dotanden und/oder weitere Verbindungen mit Lochtransportierenden Eigenschaften.

[0039] Die p-dotierte Schicht hat gemäß einer bevorzugten Ausführungsform eine Leitfähigkeit von mehr als 10⁻⁸

S/cm, besonders bevorzugt mehr als 10^{-7} S/cm, ganz besonders bevorzugt mehr als 10^{-6} S/cm und am stärksten bevorzugt mehr als 10^{-5} S/cm.

[0040] Leitfähigkeiten von dünnen Schichten können mit der Zweipunktmethode gemessen werden. Dabei werden auf ein Substrat Kontakte aus einem leitfähigen Material aufgebracht, zum Beispiel Gold oder Indium-Zinn-Oxid. Danach wird die zu untersuchende dünne Schicht großflächig auf das Substrat aufgebracht, so dass die Kontakte von der Schicht überdeckt werden. Nach Anlegen einer Spannung an die Kontakte wird der dann fließende Strom gemessen. Aus der Geometrie der Kontakte und der Schichtdicke der Probe ergibt sich aus dem so bestimmten Widerstand die Leitfähigkeit der Schicht. Solche Messungen an dotierten organischen Schichten sind beispielsweise in EP 1786050 A1 beschrieben. Alternativ kann die Vierpunkt-Methode zur Bestimmung der Leitfähigkeit eingesetzt werden, wie in van der Pauw et al., Philips Technical Review, 1959/1960, Vol. 20, 220 und van der Pauw et al., Philips Research Reports 1958, Vol. 13, 1, beschrieben.

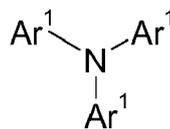
[0041] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist dasselbe Mono-Triarylamin in Schicht A und in Schicht B vorhanden.

[0042] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist dasselbe Mono-Triarylamin in Schicht B und in Schicht C vorhanden.

[0043] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist dasselbe Mono-Triarylamin in Schicht A und in Schicht C vorhanden.

[0044] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist dasselbe Mono-Triarylamin in Schicht A, in Schicht B und in Schicht C vorhanden.

[0045] Es ist bevorzugt, dass das Mono-Triarylamin, insbesondere das Mono-Triarylamin der Schicht A und B, eine Verbindung der Formel (I) ist



Formel (I)

wobei gilt:

Ar¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann;

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CHO, C(=O)R², P(=O)(R²)₂, S(=O)R², S(=O)₂R², CR²=CR²R², CN, NO₂, Si(R²)₃, OSO₂R², eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C=C, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R¹ auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden; und

R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, CN oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R² auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

[0046] Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 60 aromatische Ringatome, von denen mindestens eines ein Heteroatom darstellt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen

durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp^3 -hybridisiertes C-, Si-, N- oder O-Atom, ein sp^2 -hybridisiertes C- oder N-Atom oder ein sp -hybridisiertes C-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9'-Diarylfuoren, Triarylammin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe oder durch eine Silylgruppe verbunden sind. Weiterhin werden auch Systeme, in denen zwei oder mehr Aryl- oder Heteroarylgruppen über Einfachbindungen miteinander verknüpft sind, als aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden, wie beispielsweise Systeme wie Biphenyl, Terphenyl oder Diphenyltriazin.

[0047] Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit Resten wie oben definiert substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzphenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Naphthacen, Pentacen, Benzopyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Quaterphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Indolocarbazol, Indenocarbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazapyren, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol oder Kombinationen dieser Gruppen.

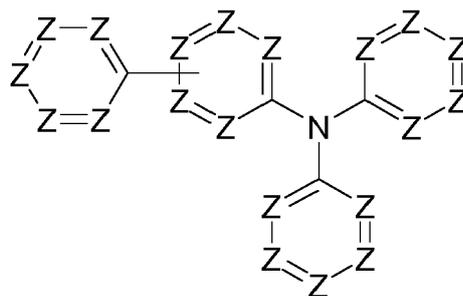
[0048] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen bzw. einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, in der auch einzelne H-Atome oder CH_2 -Gruppen durch die oben bei der Definition der Reste genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, neoPentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, neo-Hexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden.

[0049] Bevorzugt ist Ar^1 ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, ganz besonders bevorzugt ein aromatisches Ringsystem mit 12 bis 30 aromatischen Ringatomen.

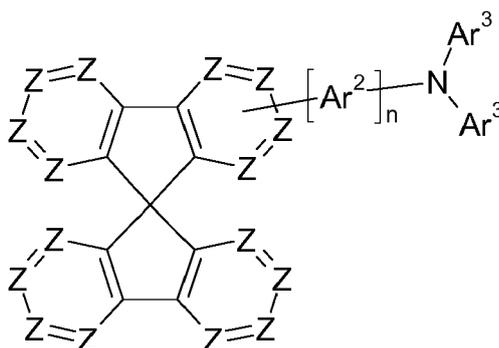
[0050] Es ist bevorzugt, dass mindestens eine der Gruppen Ar^1 ein aromatisches Ringsystem mit 12 bis 30 aromatischen Ringatomen darstellt, und bevorzugt gewählt ist aus Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Spirobifluoren, Fluoren und Indenofluoren, welches jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann.

[0051] Allgemein ist R^1 bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, $Si(R^2)_3$, $N(R^2)_2$, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-C=C-$, $-R^2C=CR^2-$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, $C=NR^2$, $-NR^2-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)O-$ oder $-C(=O)NR^2-$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R^1 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können.

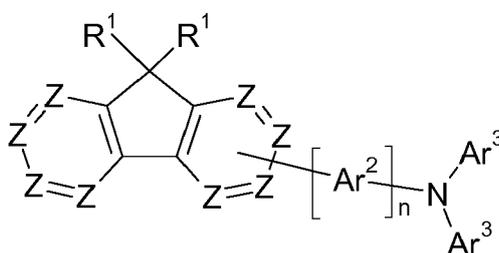
[0052] Bevorzugt entspricht das Mono-Triarylammin einer der Formeln (II), (III) oder (IV)



Formel (II)



Formel (III)



Formel (IV)

40

wobei gilt:

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N oder CR¹, wobei Z gleich C ist, wenn ein Substituent gebunden ist;

45 Ar² ist ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann;

Ar³ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann;

50

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CHO, C(=O)R², P(=O)(R²)₂, S(=O)R², S(=O)₂R², CR²=CR²R², CN, NO₂, Si(R²)₃, OSO₂R², eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen,

55

EP 3 460 864 A1

das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

5

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, CN oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden; und

10

n ist 0 oder 1.

[0053] Bevorzugt sind in den Formeln (II), (III) und (IV) nicht mehr als drei Gruppen Z pro aromatischem Ring gleich N. Besonders bevorzugt sind 0, 1 oder 2 Gruppen Z pro aromatischem Ring gleich N. Ganz besonders bevorzugt sind alle Gruppen Z gleich CR^1 oder, wenn ein Substituent gebunden ist, gleich C.

15

[0054] Bevorzugt ist Ar^2 in den Formeln (II), (III) und (IV) ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann.

20

[0055] Beispiele für Mono-Triarylamine zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Vorrichtungen sind im Folgenden aufgeführt:

25

30

35

40

45

50

55

5

10

15

20

25

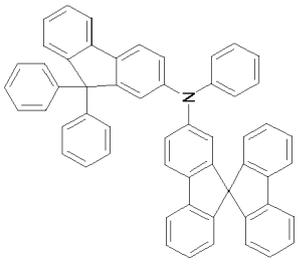
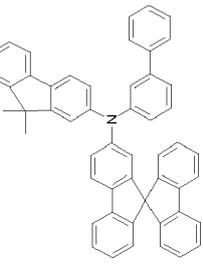
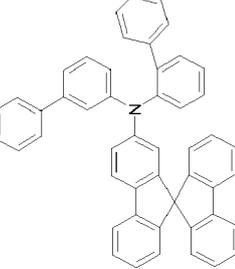
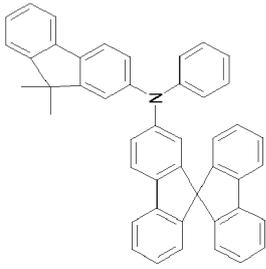
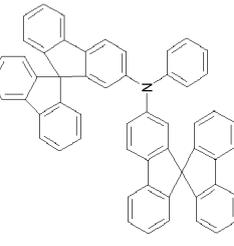
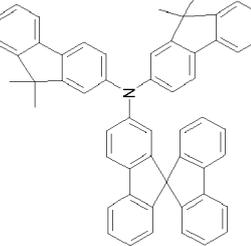
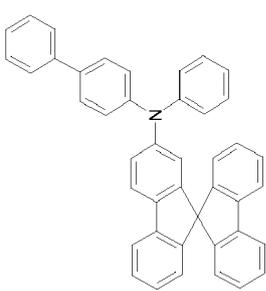
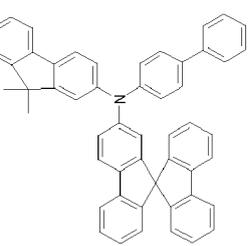
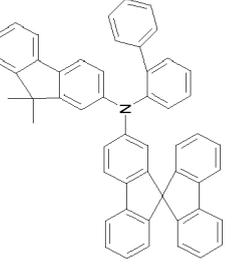
30

35

40

45

50

	(3)		(6)		(9)
	(2)		(5)		(8)
	(1)		(4)		(7)

55

5

10

15

20

25

30

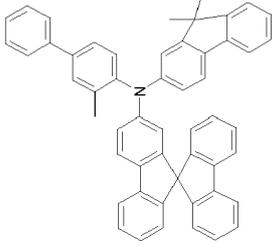
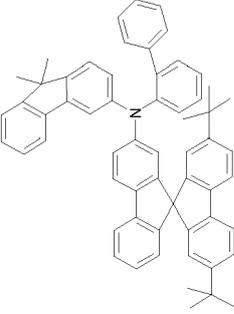
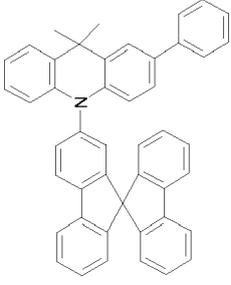
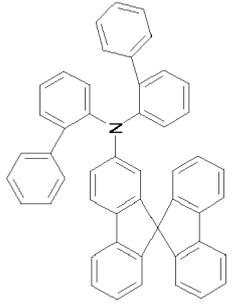
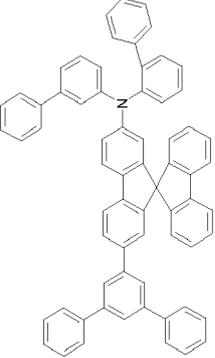
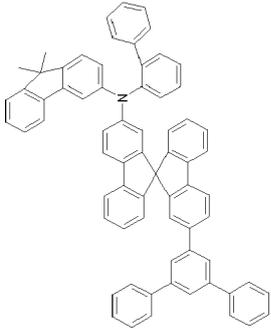
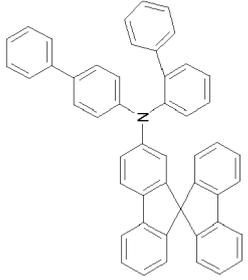
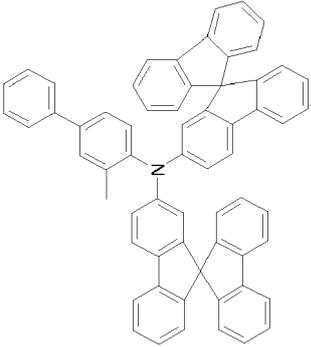
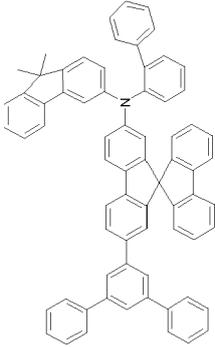
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	(12)		(15)		(18)
	(11)		(14)		(17)
	(10)		(13)		(16)

55

5

10

15

20

25

30

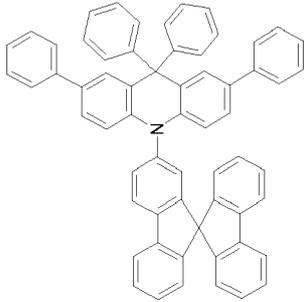
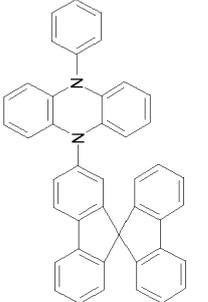
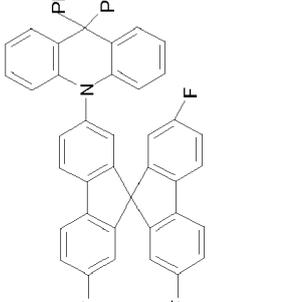
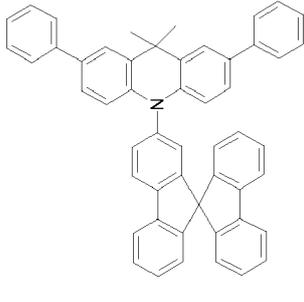
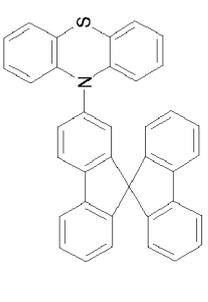
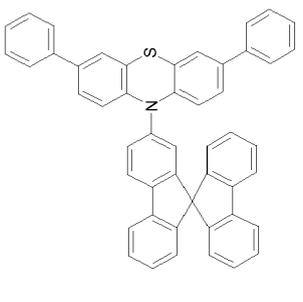
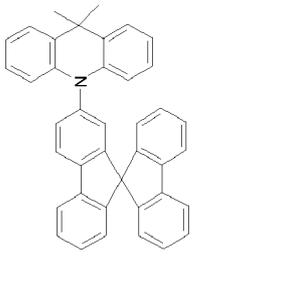
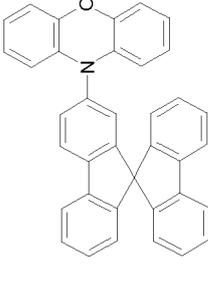
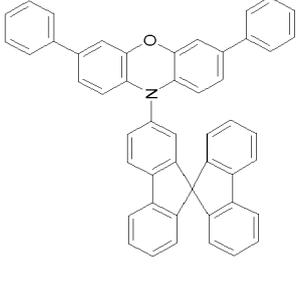
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	(19)		(20)		(21)
	(22)		(23)		(24)
	(25)		(26)		(27)

55

5

10

15

20

25

30

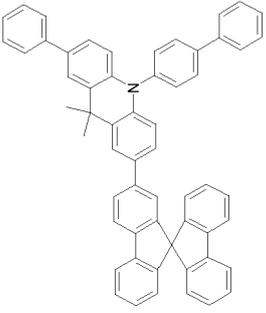
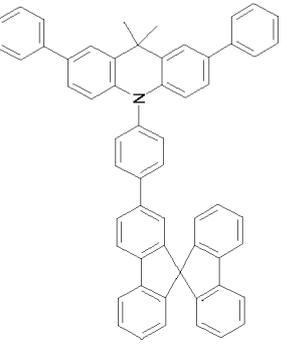
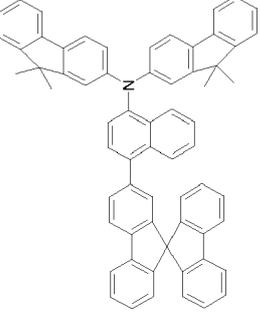
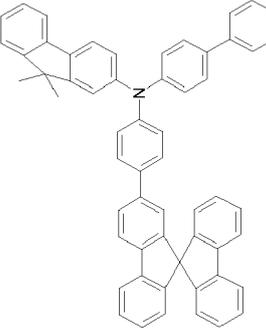
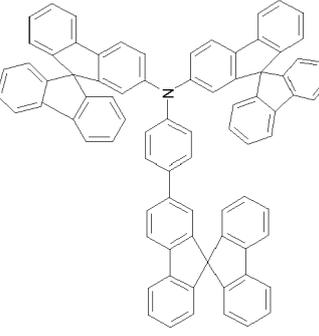
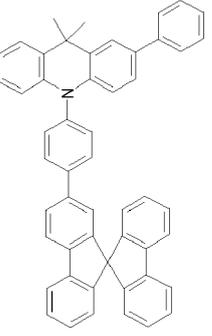
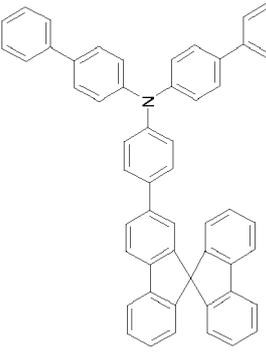
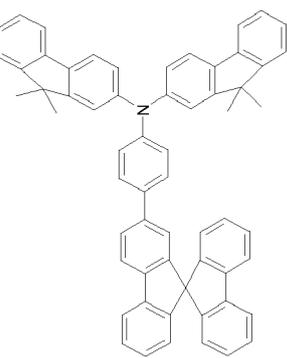
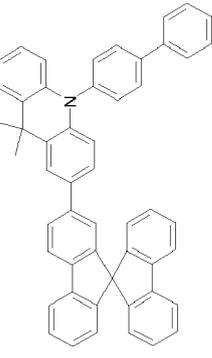
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>(30)</p>		<p>(33)</p>		<p>(36)</p>
	<p>(29)</p>		<p>(32)</p>		<p>(35)</p>
	<p>(28)</p>		<p>(31)</p>		<p>(34)</p>

55

5

10

15

20

25

30

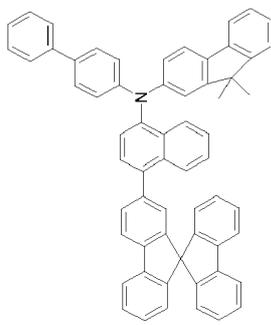
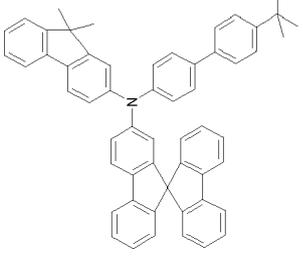
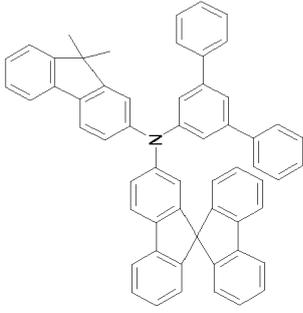
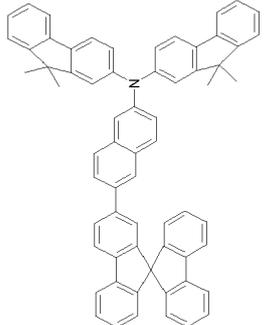
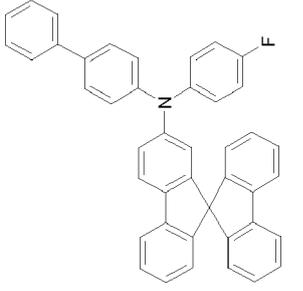
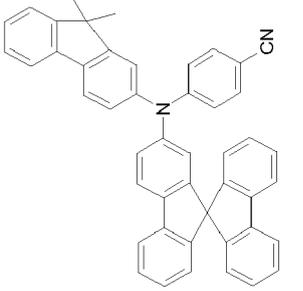
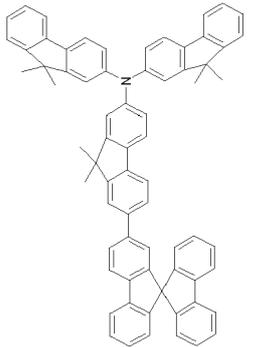
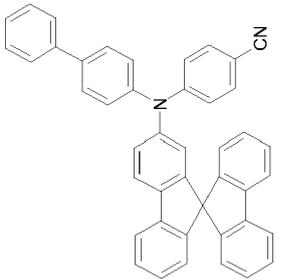
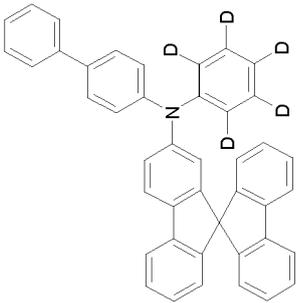
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	(39)		(42)		(45)
	(38)		(41)		(44)
	(37)		(40)		(43)

55

5

10

15

20

25

30

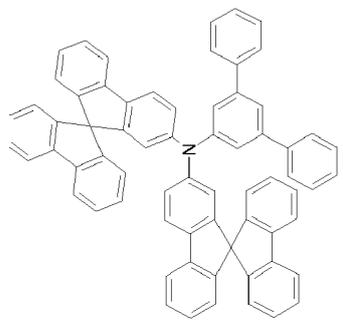
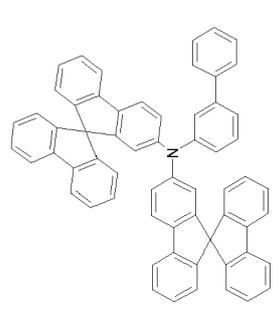
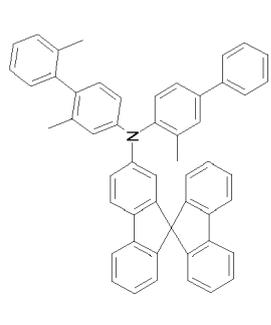
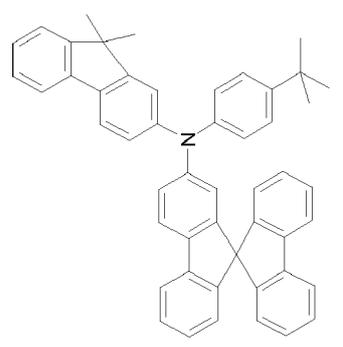
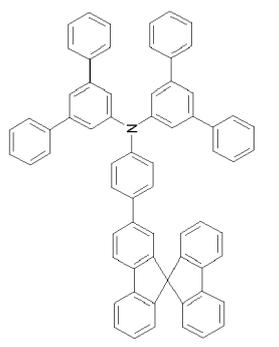
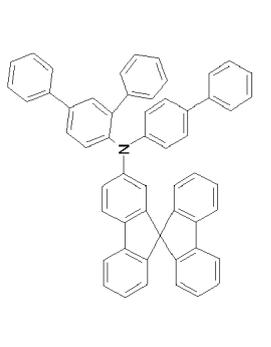
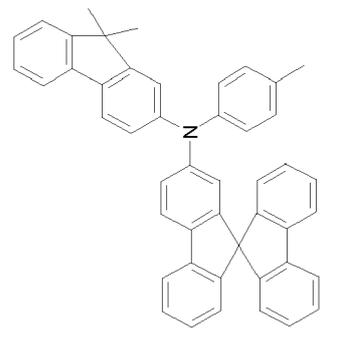
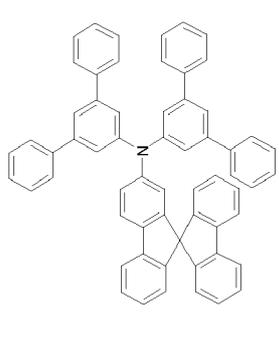
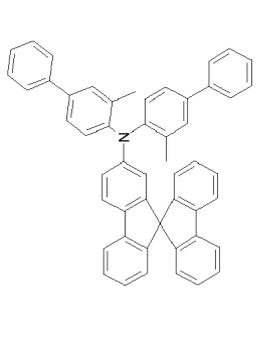
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	(48)		(51)		(54)
	(47)		(50)		(53)
	(46)		(49)		(52)

55

5

10

15

20

25

30

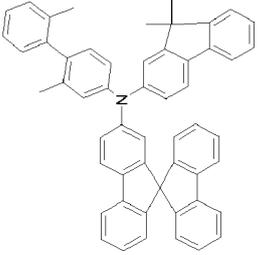
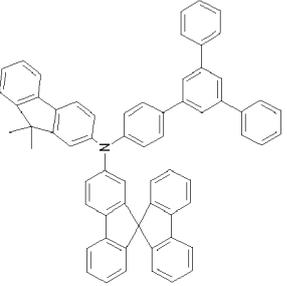
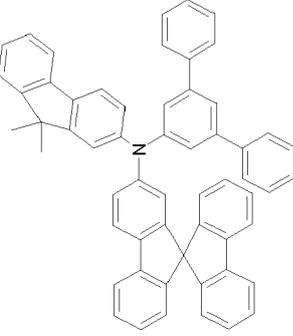
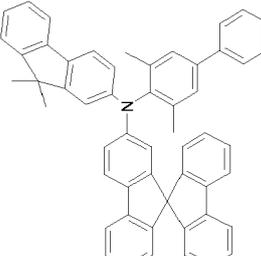
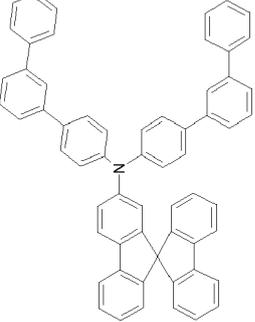
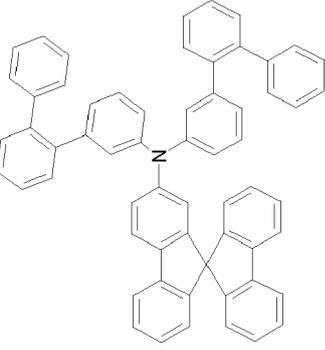
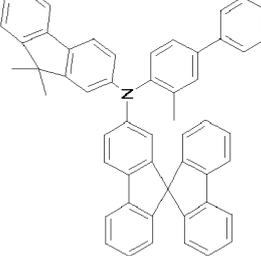
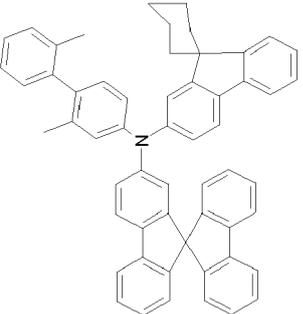
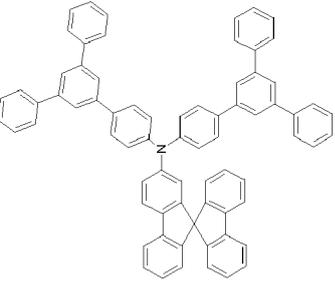
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	(57)		(60)		(63)
	(56)		(59)		(62)
	(55)		(58)		(61)

55

5

10

15

20

25

30

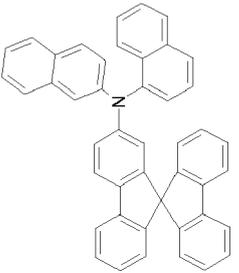
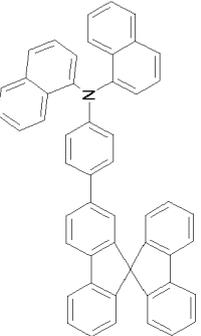
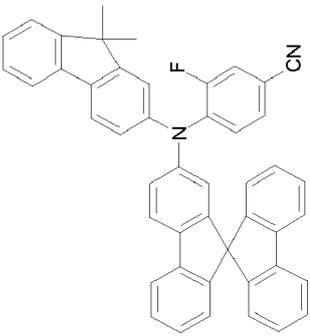
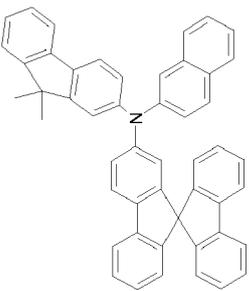
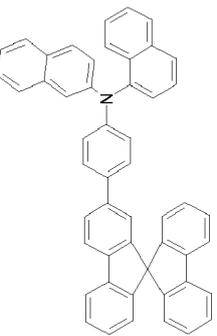
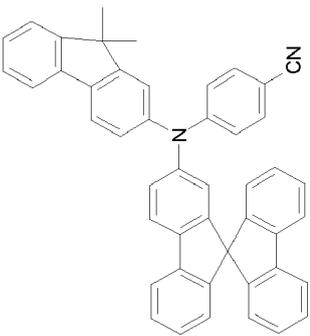
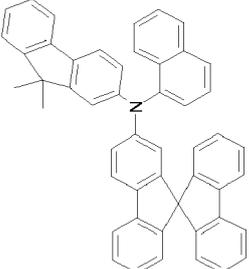
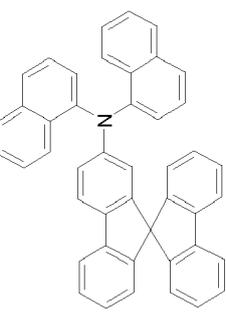
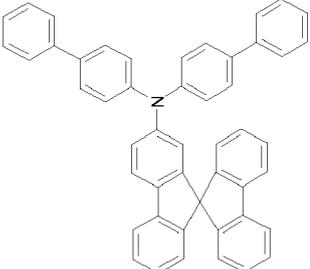
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	(66)		(69)		(72)
	(65)		(68)		(71)
	(64)		(67)		(70)

55

5

10

15

20

25

30

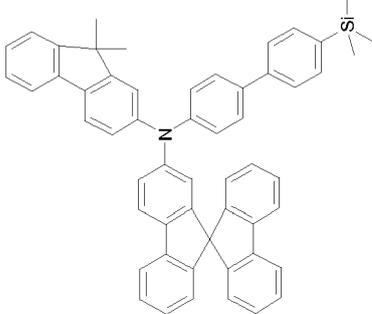
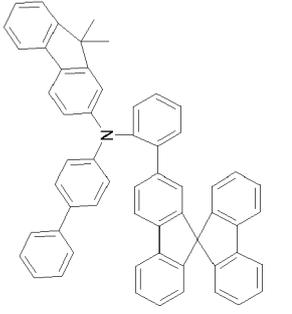
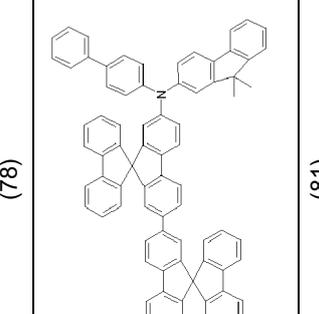
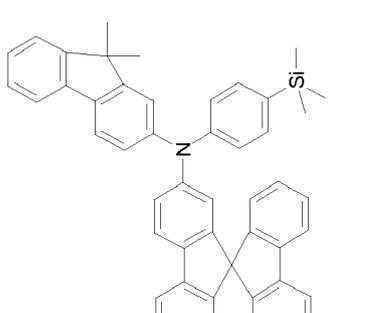
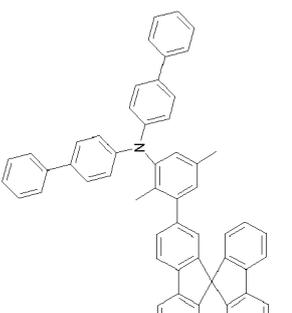
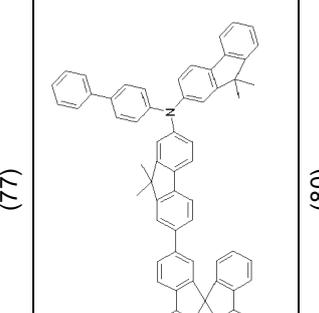
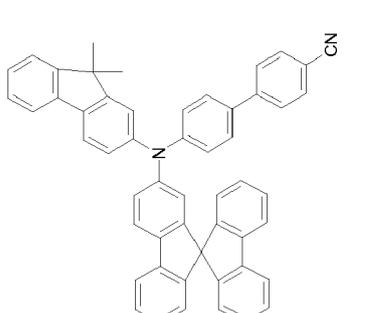
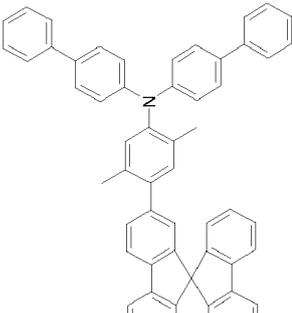
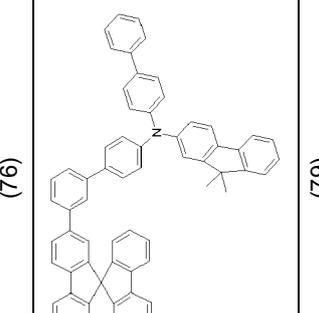
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	(75)		
	(74)		
	(73)		

55

5

10

15

20

25

30

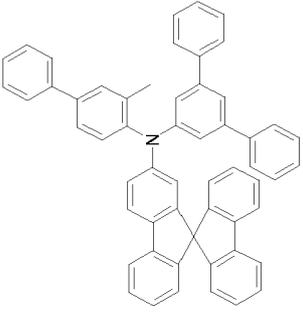
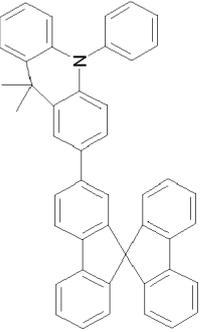
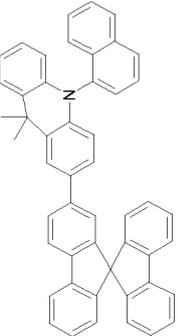
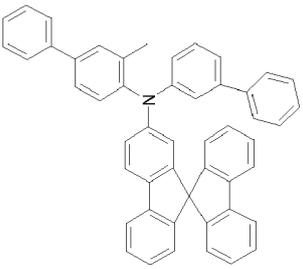
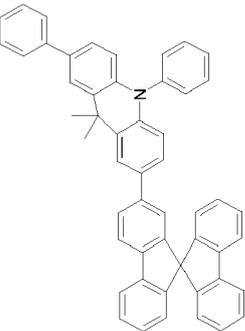
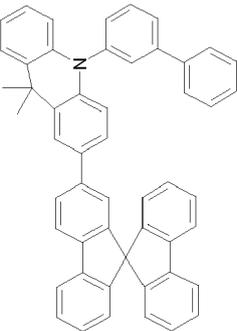
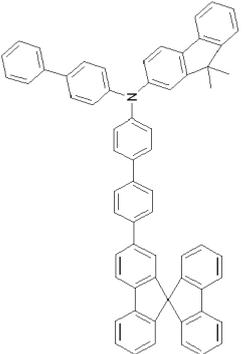
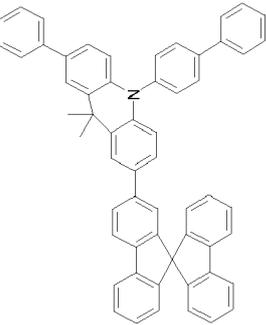
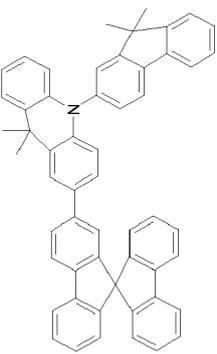
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	(84)		(87)		(90)
	(83)		(86)		(89)
	(82)		(85)		(88)

55

5

10

15

20

25

30

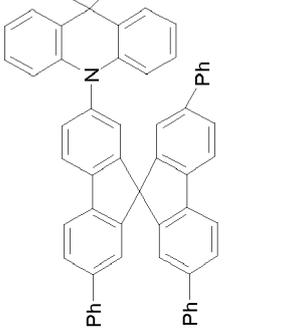
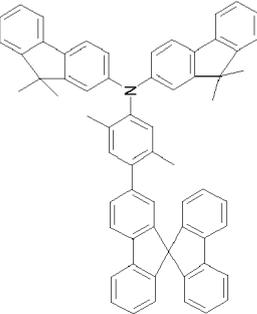
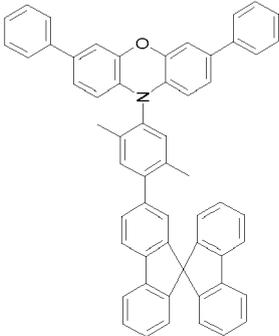
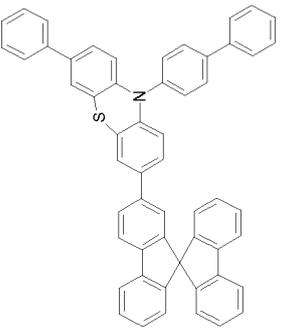
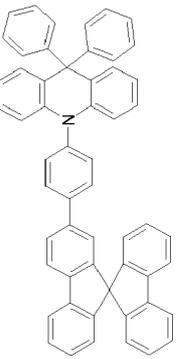
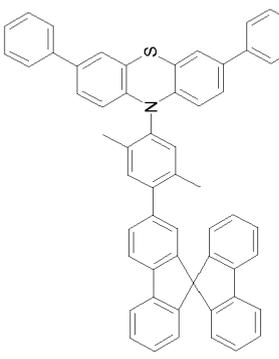
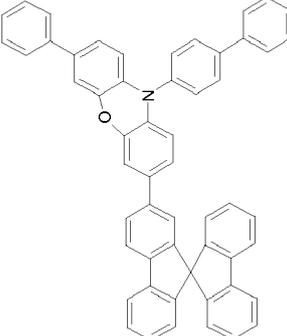
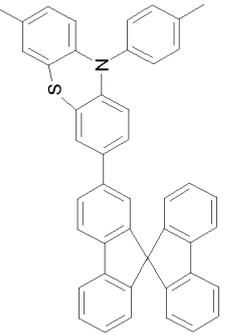
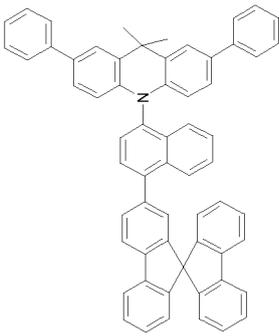
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	(93)		(96)		(99)
	(92)		(95)		(98)
	(91)		(94)		(97)

55

5

10

15

20

25

30

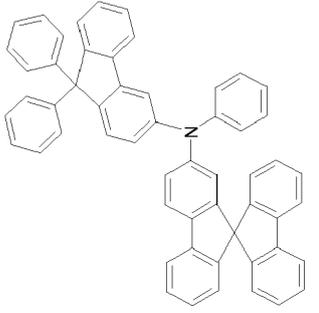
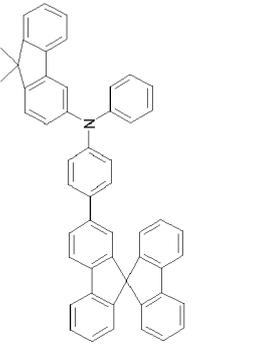
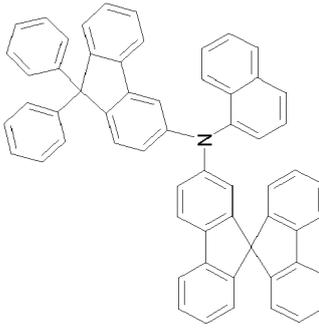
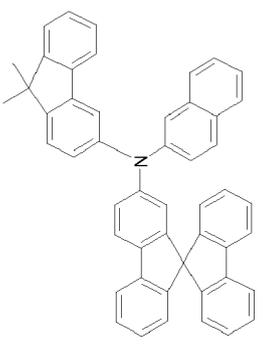
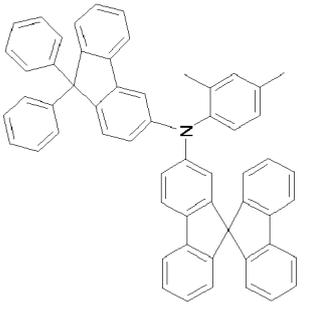
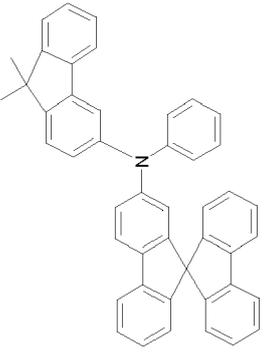
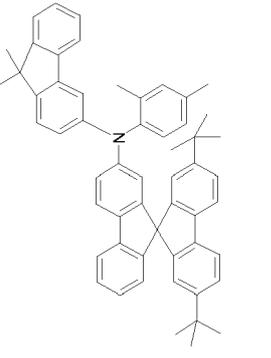
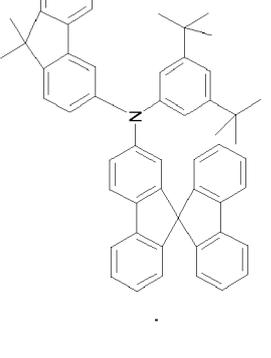
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	(102)		(105)
	(101)		(104)
	(100)		(103)
			(106)
			(107)
			(108)

55

5

10

15

20

25

30

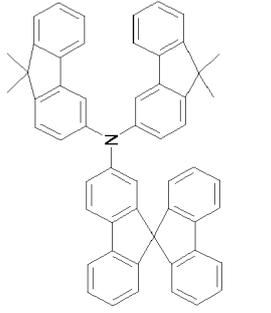
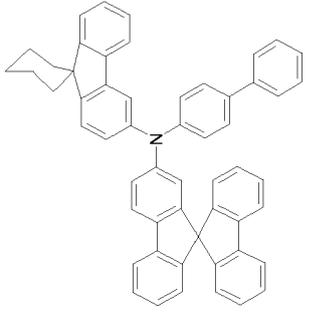
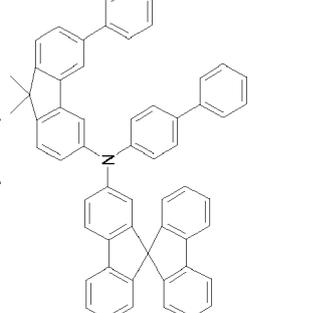
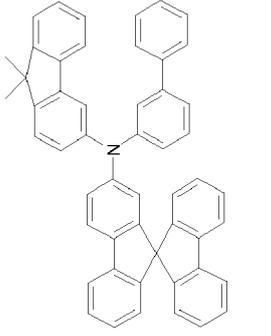
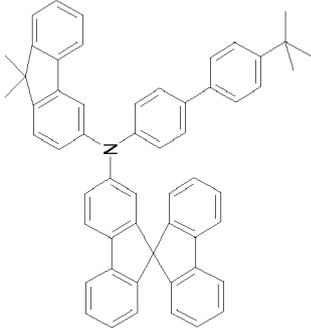
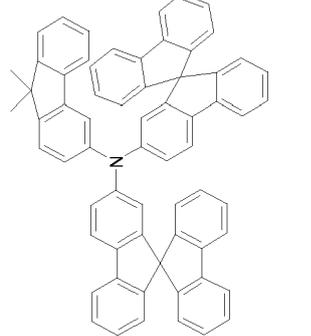
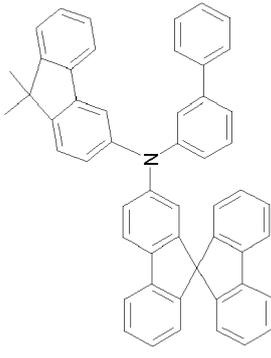
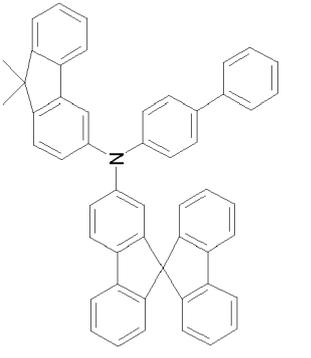
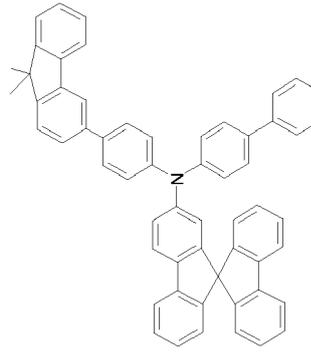
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>(111)</p>		<p>(114)</p>		<p>(117)</p>
	<p>(110)</p>		<p>(113)</p>		<p>(116)</p>
	<p>(109)</p>		<p>(112)</p>		<p>(115)</p>

55

5

10

15

20

25

30

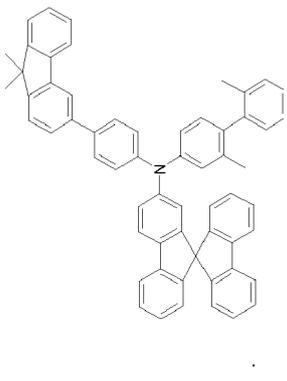
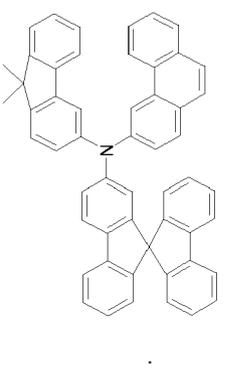
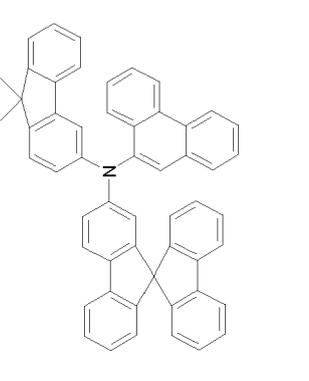
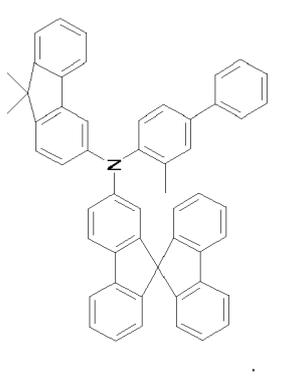
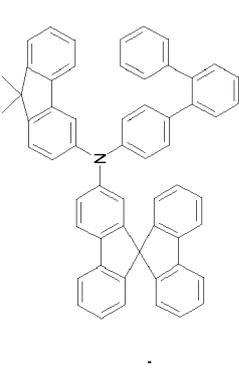
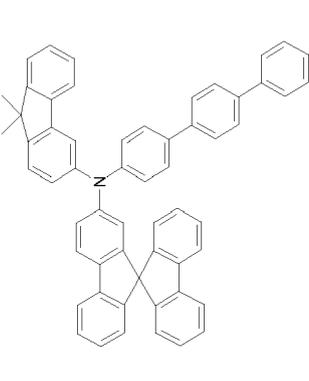
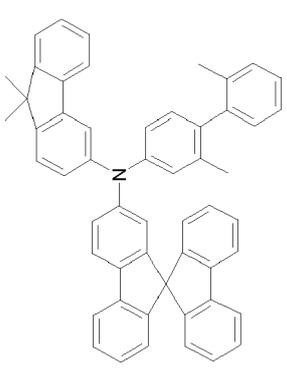
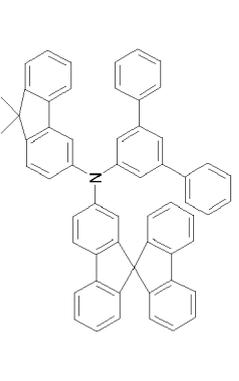
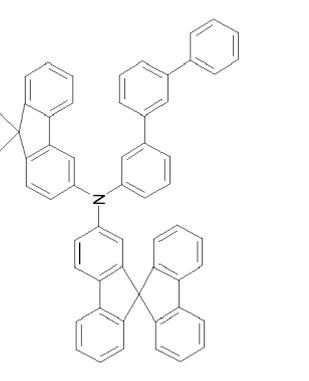
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	(120)		(123)		(126)
	(119)		(122)		(125)
	(118)		(121)		(124)

55

5

10

15

20

25

30

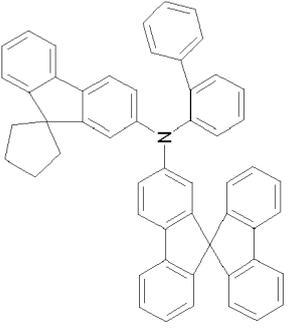
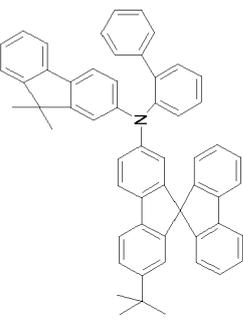
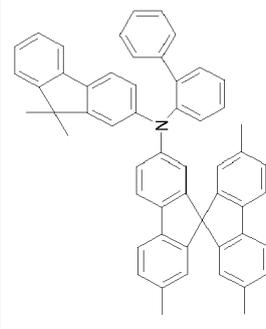
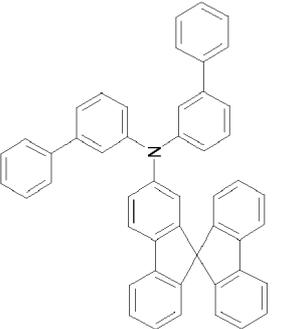
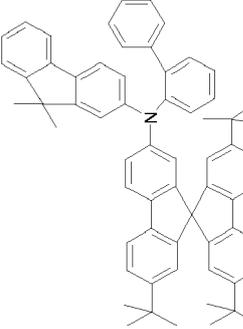
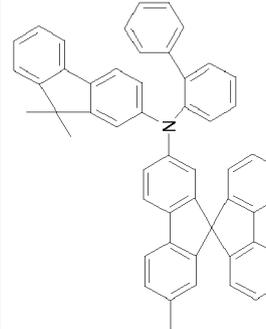
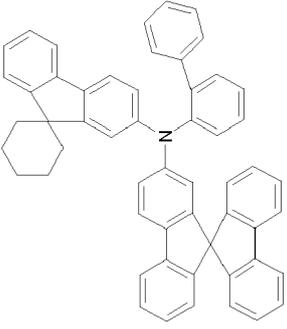
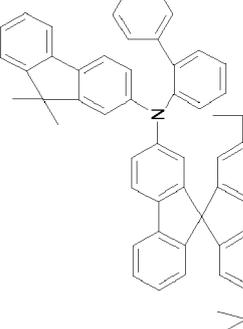
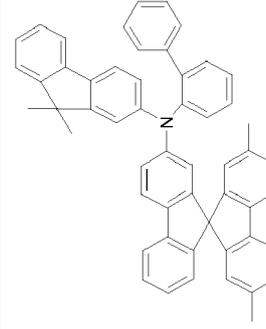
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	(129)		(132)		(135)
	(128)		(131)		(134)
	(127)		(130)		(133)

55

5

10

15

20

25

30

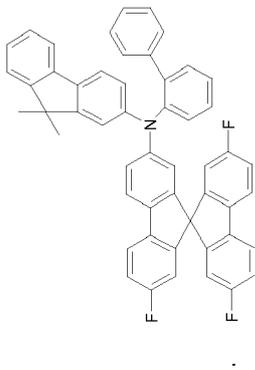
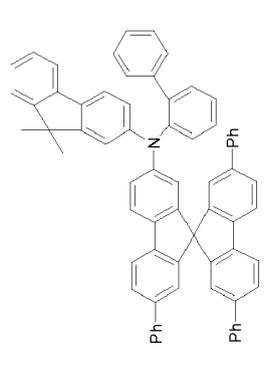
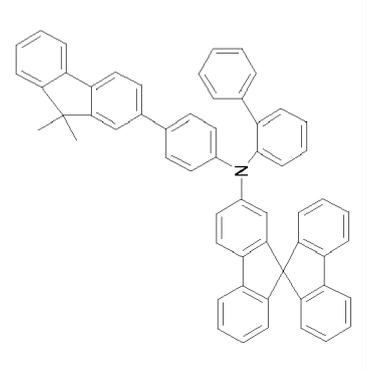
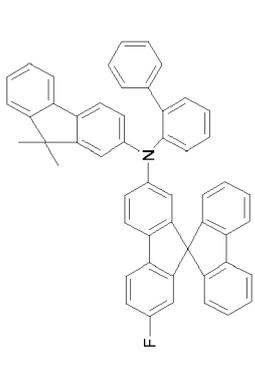
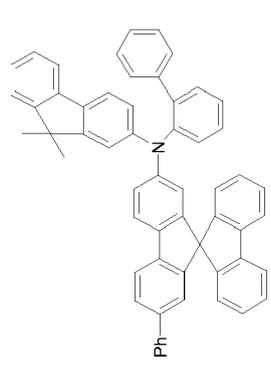
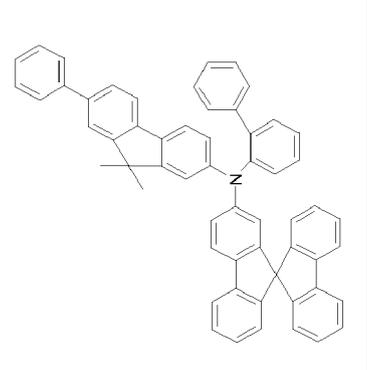
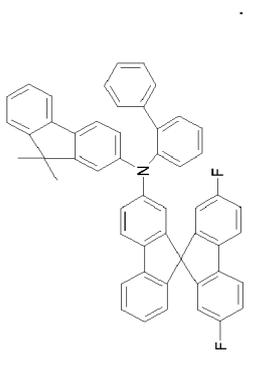
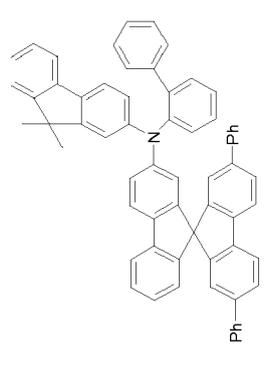
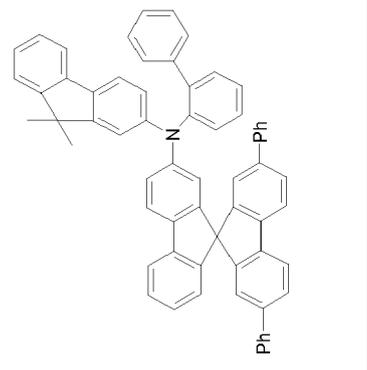
35

40

45

50

(fortgesetzt)

 <p>(138)</p>	 <p>(141)</p>	 <p>(144)</p>
 <p>(137)</p>	 <p>(140)</p>	 <p>(143)</p>
 <p>(136)</p>	 <p>(139)</p>	 <p>(142)</p>

55

5

10

15

20

25

30

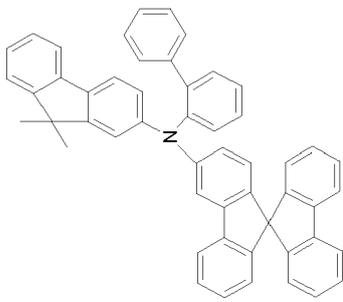
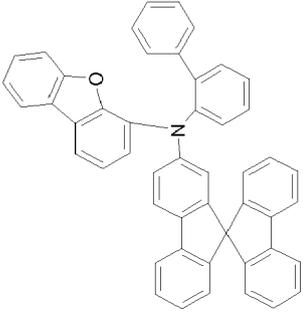
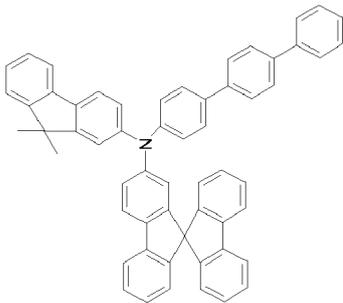
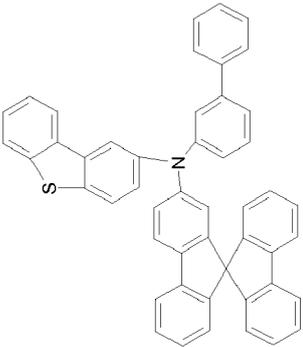
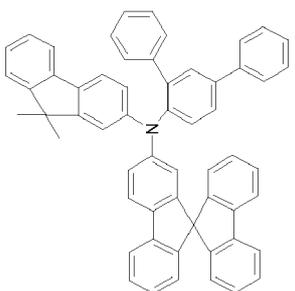
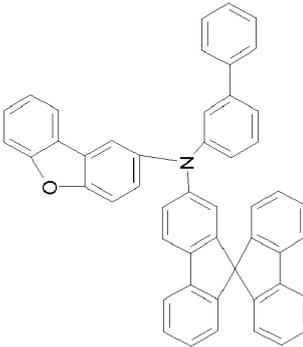
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>(147)</p>		<p>(150)</p>
	<p>(146)</p>		<p>(149)</p>
	<p>(145)</p>		<p>(148)</p>

55

5

10

15

20

25

30

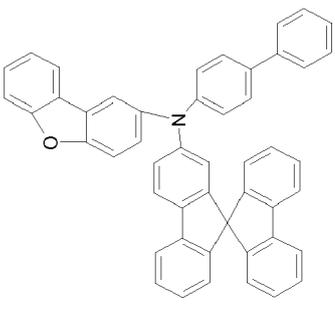
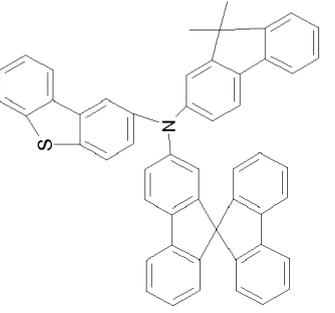
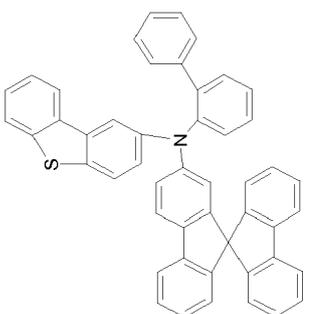
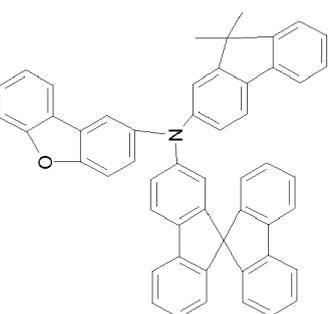
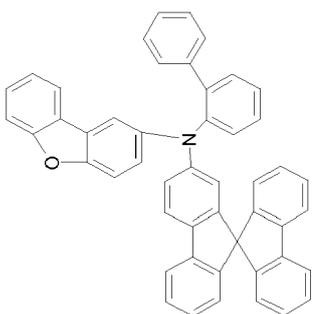
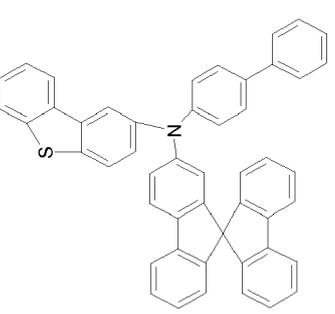
35

40

45

50

(fortgesetzt)

<p>(153)</p>		<p>(156)</p>		<p>(159)</p>
<p>(152)</p>		<p>(155)</p>		<p>(158)</p>
<p>(151)</p>		<p>(154)</p>		<p>(157)</p>

55

5

10

15

20

25

30

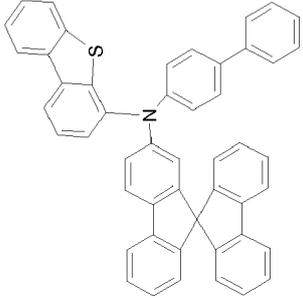
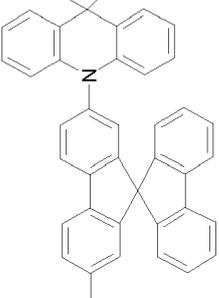
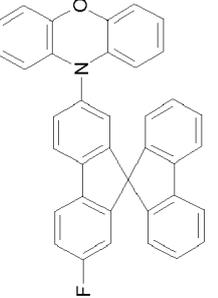
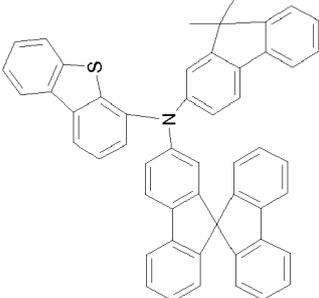
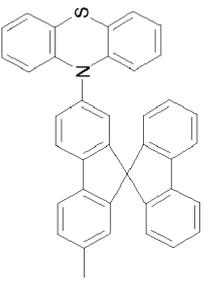
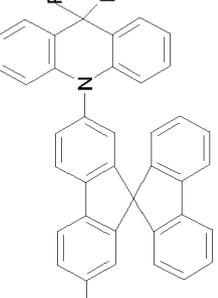
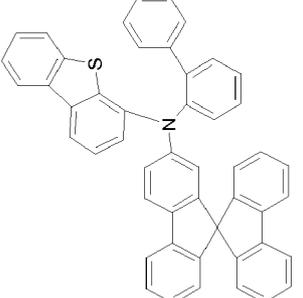
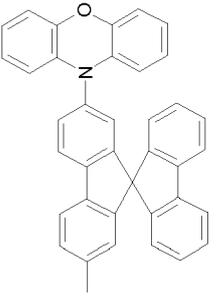
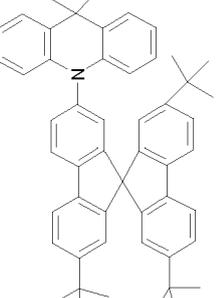
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>(162)</p>		<p>(165)</p>		<p>(168)</p>
	<p>(161)</p>		<p>(164)</p>		<p>(167)</p>
	<p>(160)</p>		<p>(163)</p>		<p>(166)</p>

55

5

10

15

20

25

30

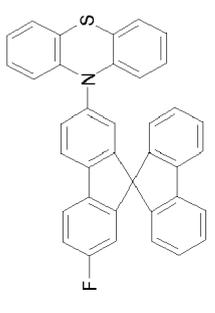
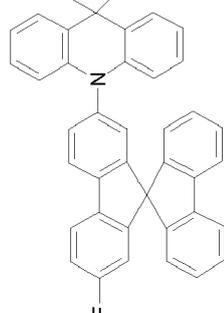
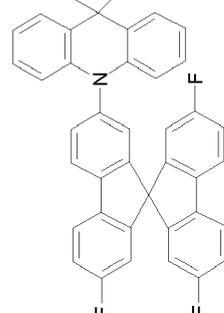
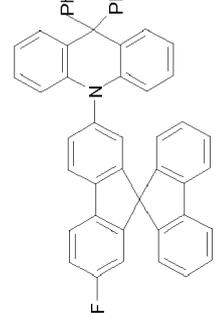
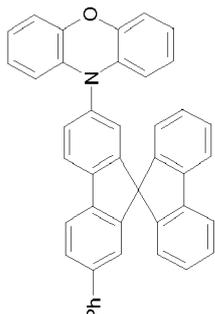
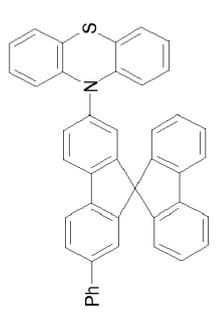
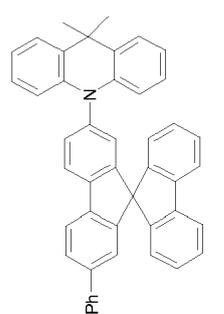
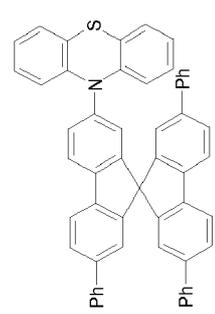
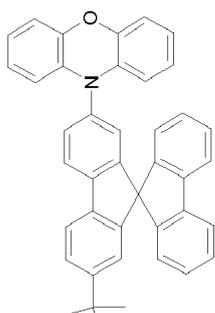
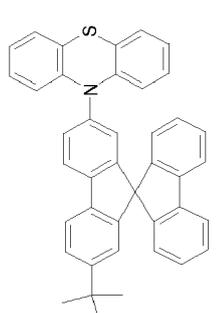
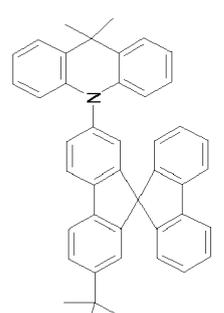
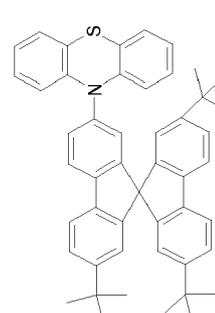
35

40

45

50

(fortgesetzt)

 <p>(171)</p>	 <p>(174)</p>	 <p>(177)</p>	 <p>(180)</p>
 <p>(170)</p>	 <p>(173)</p>	 <p>(176)</p>	 <p>(179)</p>
 <p>(169)</p>	 <p>(172)</p>	 <p>(175)</p>	 <p>(178)</p>

55

5

10

15

20

25

30

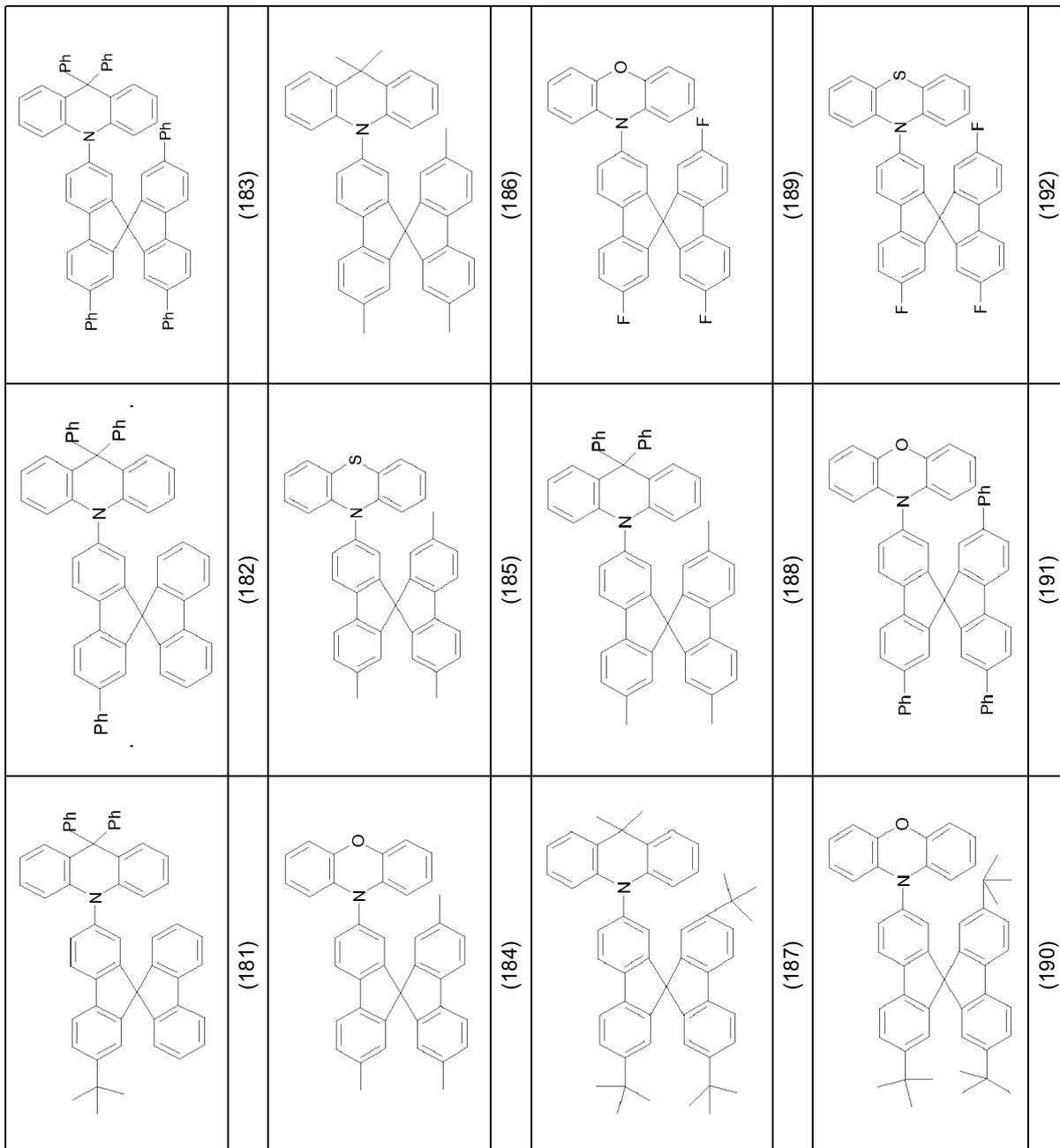
35

40

45

50

(fortgesetzt)



55

5

10

15

20

25

30

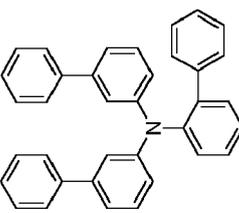
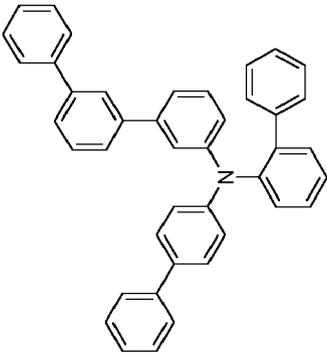
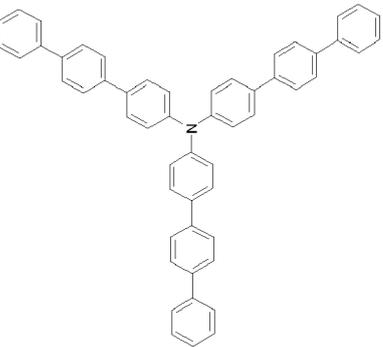
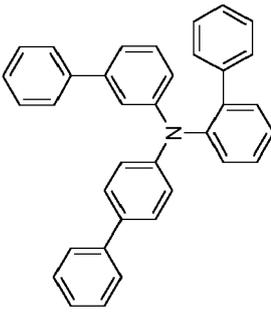
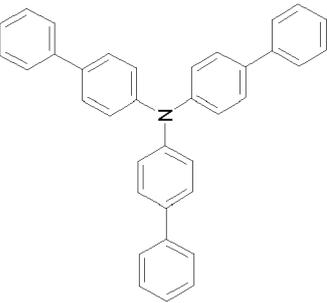
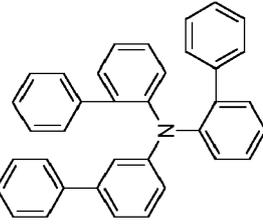
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>(195)</p>		<p>(198)</p>
	<p>(194)</p>		<p>(197)</p>
	<p>(193)</p>		<p>(196)</p>

55

5

10

15

20

25

30

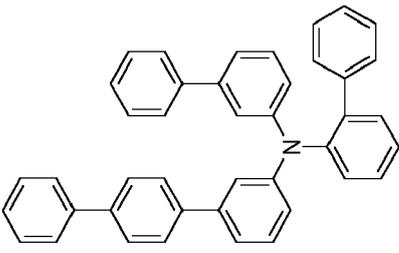
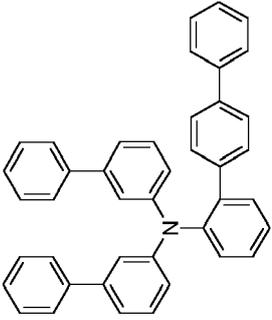
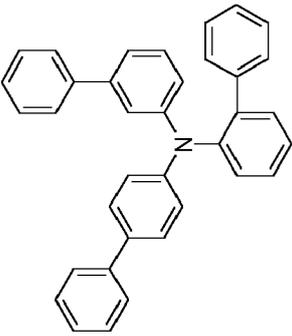
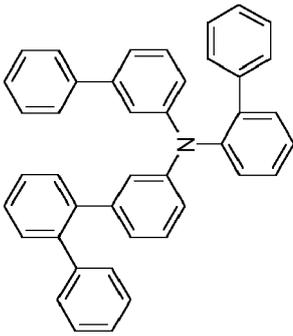
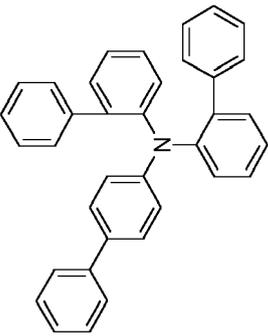
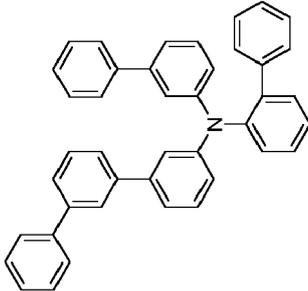
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>(201)</p>		<p>(204)</p>
	<p>(200)</p>		<p>(203)</p>
	<p>(199)</p>		<p>(202)</p>

55

5

10

15

20

25

30

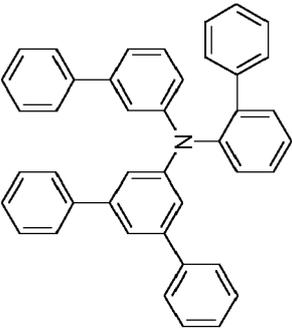
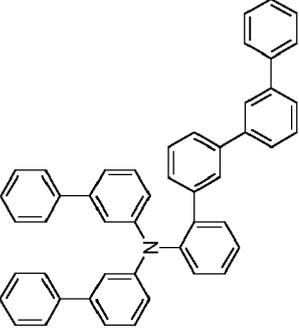
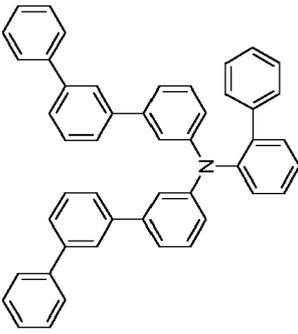
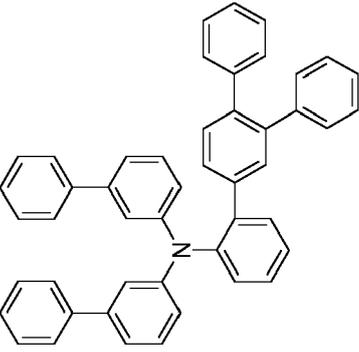
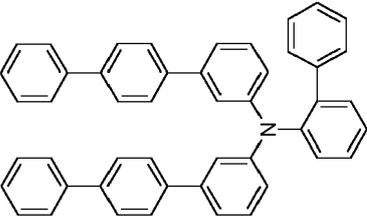
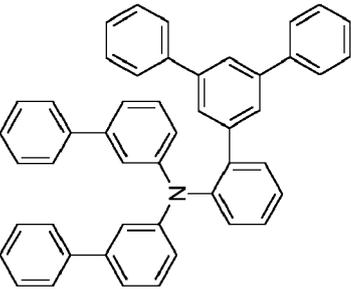
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	(207)		(210)
	(206)		(209)
	(205)		(208)

55

5

10

15

20

25

30

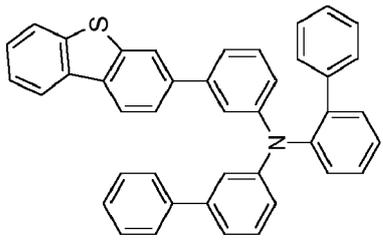
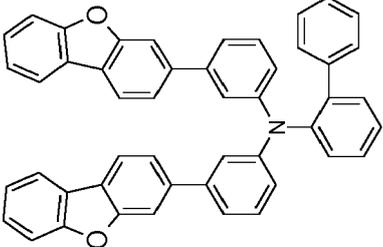
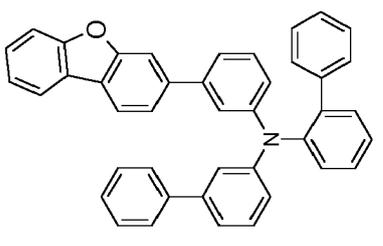
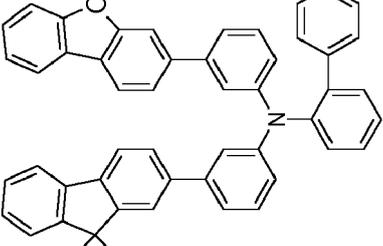
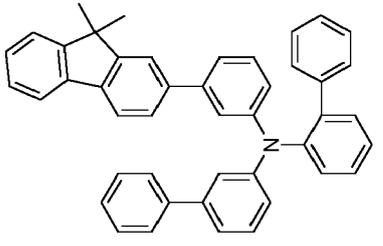
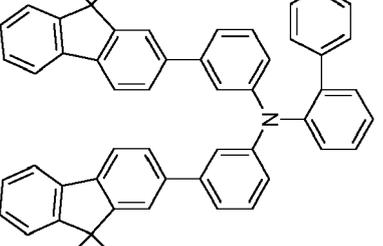
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>(213)</p>		<p>(216)</p>
	<p>(212)</p>		<p>(215)</p>
	<p>(211)</p>		<p>(214)</p>

55

5

10

15

20

25

30

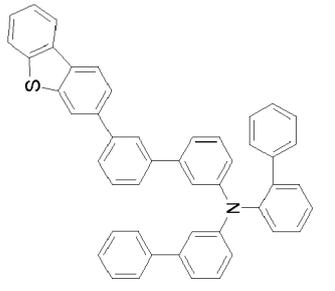
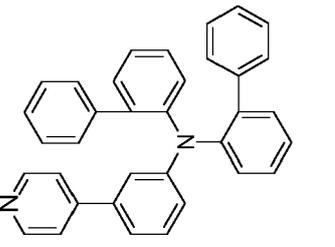
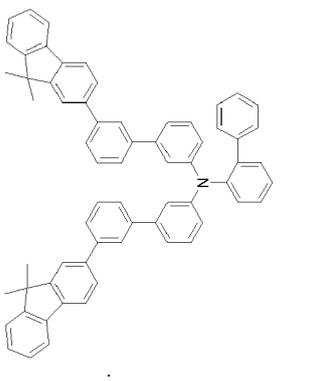
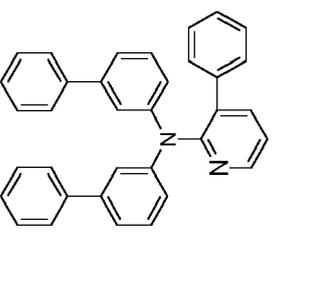
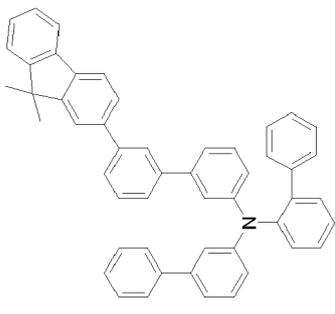
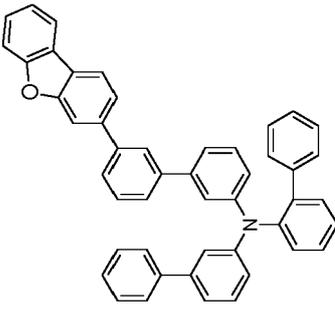
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>(219)</p>		<p>(222)</p>
	<p>(218)</p>		<p>(221)</p>
	<p>(217)</p>		<p>(220)</p>

55

5

10

15

20

25

30

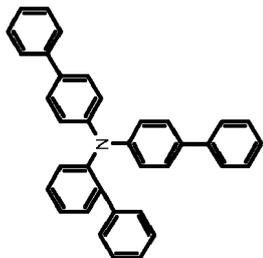
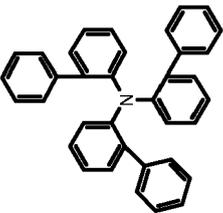
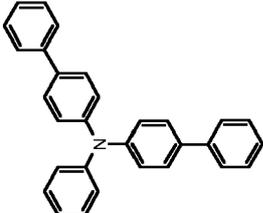
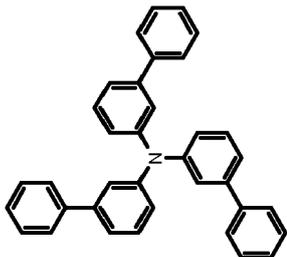
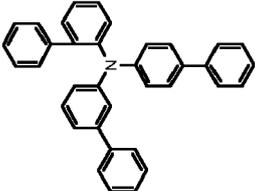
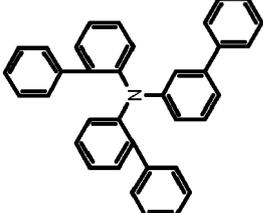
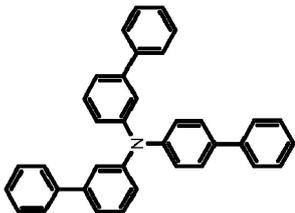
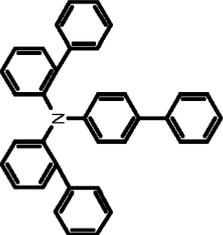
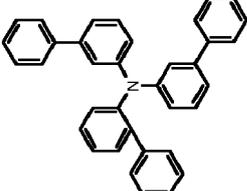
35

40

45

50

(fortgesetzt)

<p>(225)</p>		<p>(228)</p>		<p>(231)</p>		<p>(234)</p>
<p>(224)</p>		<p>(227)</p>		<p>(230)</p>		<p>(233)</p>
<p>(223)</p>		<p>(226)</p>		<p>(229)</p>		<p>(232)</p>

55

5

10

15

20

25

30

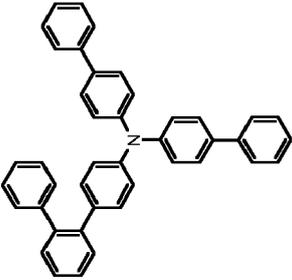
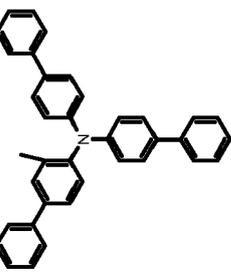
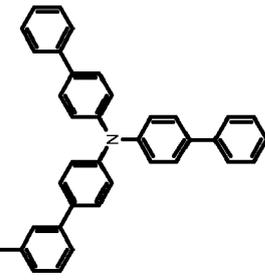
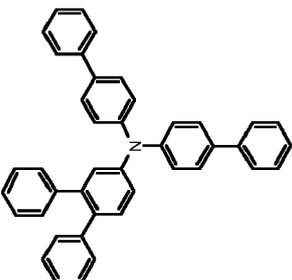
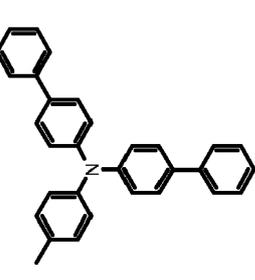
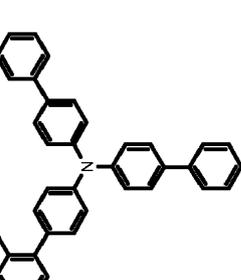
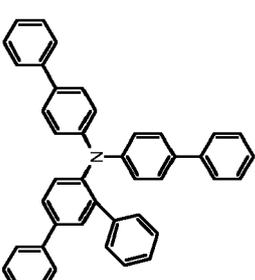
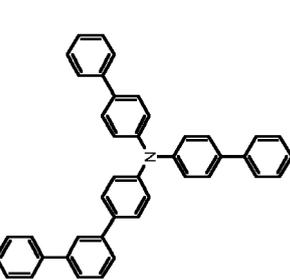
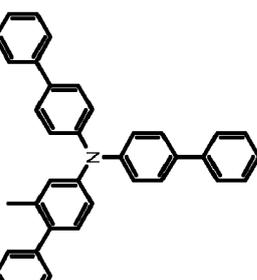
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	(237)		(240)		(243)
	(236)		(239)		(242)
	(235)		(238)		(241)

55

5

10

15

20

25

30

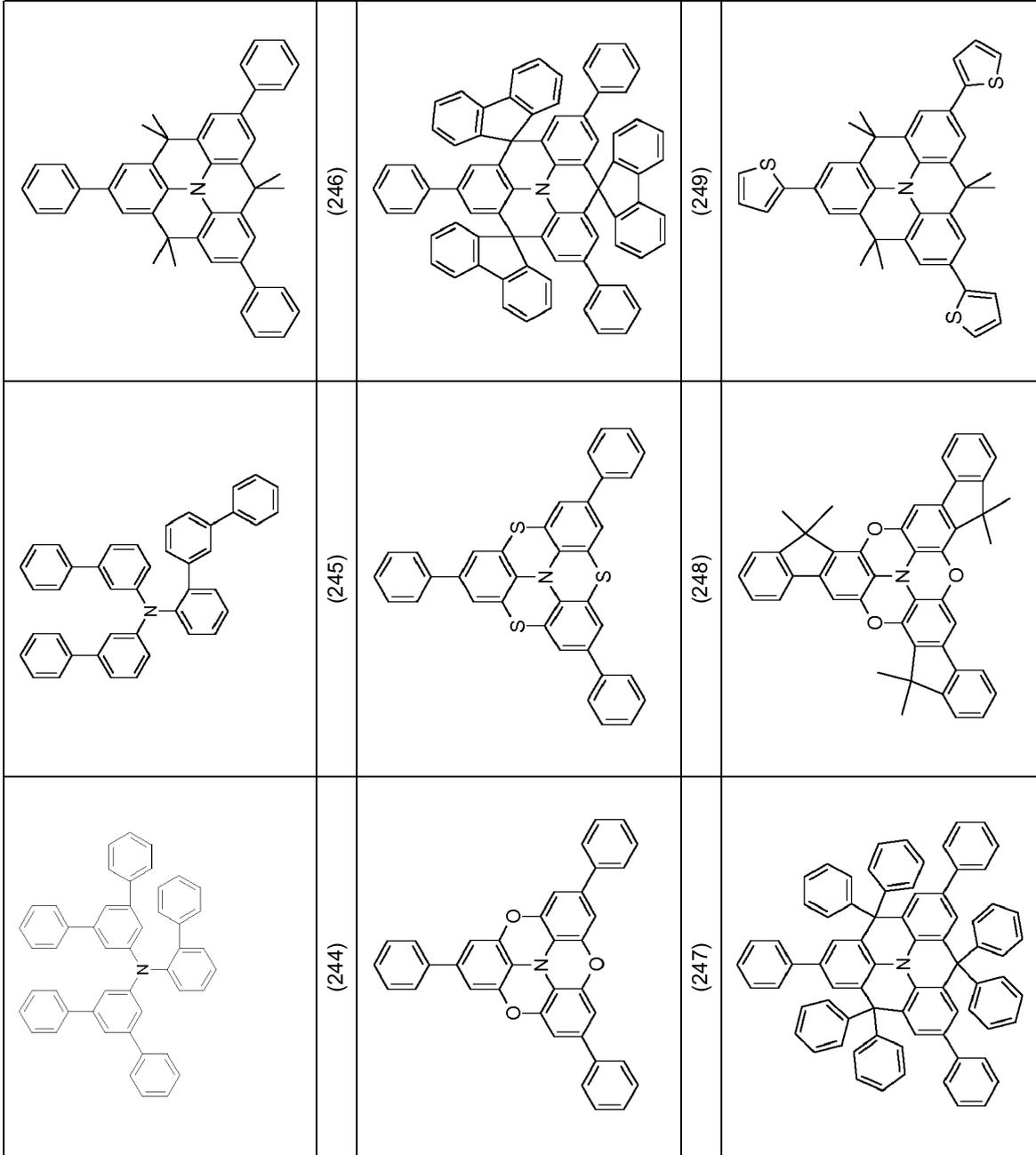
35

40

45

50

(fortgesetzt)



55

5

10

15

20

25

30

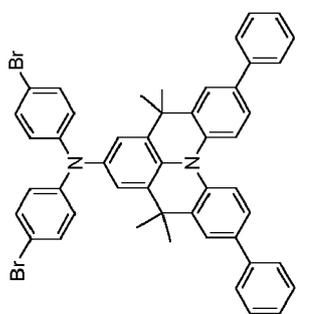
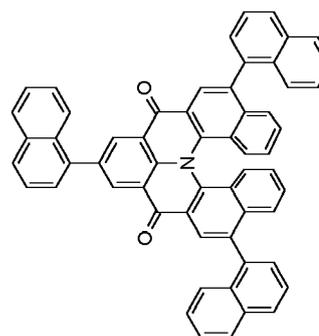
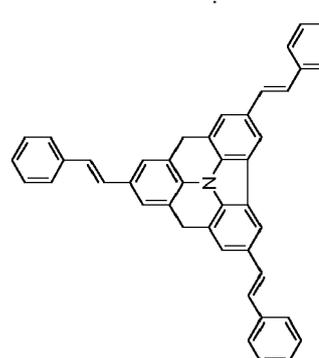
35

40

45

50

(fortgesetzt)

<p>(252)</p>		<p>(255)</p>
<p>(251)</p>		<p>(254)</p>
<p>(250)</p>		<p>(253)</p>

55

[0056] Weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine p-dotierte Mischung enthaltend ein Mono-Triarylamin.

[0057] Bevorzugt enthält die Mischung mindestens ein Mono-Triarylamin der Formel (II), (III) oder (IV), wie oben definiert. Es gelten dabei die oben angegebenen bevorzugten Ausführungsformen für die Verbindungen der Formel (II), (III) oder (IV).

[0058] Bevorzugt enthält die p-dotierte Mischung einen Dotanden, der eine Elektronenakzeptorverbindung ist. Es gelten die oben angegebenen bevorzugten Ausführungsformen des Dotanden. Insbesondere gilt, dass der Dotand bevorzugt gewählt ist aus Chinodimethanverbindungen, Azaindenofluorendionen, Azaphenalenen, Azatriphenylenen, I₂, Metallhalogeniden, bevorzugt Übergangsmetallhalogeniden, Metalloxiden, bevorzugt Metalloxiden enthaltend mindestens ein Übergangsmetall oder ein Metall der 3. Hauptgruppe, und Übergangsmetallkomplexen, bevorzugt Komplexen von Cu, Co, Ni, Pd und Pt mit Liganden enthaltend mindestens ein Sauerstoffatom als Bindungsstelle.

[0059] Bevorzugt sind weiterhin Übergangsmetalloxide als Dotanden, bevorzugt Oxide von Rhenium, Molybdän und Wolfram, besonders bevorzugt Re₂O₇, MoO₃, WO₃ und ReO₃.

[0060] Weiterhin bevorzugt sind die Dotandverbindungen der Formeln (D-1) bis (D-12), wie oben angegeben.

[0061] Es ist bevorzugt, dass die p-dotierte Mischung den Dotanden in einer Konzentration von 0.1 bis 20 Vol-%, bevorzugt 0.5 bis 12 Vol-%, besonders bevorzugt 1 bis 8 Vol-% und ganz besonders bevorzugt 2 bis 6 Vol-% enthält.

[0062] Die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung ist bevorzugt gewählt aus organischen integrierten Schaltungen (OICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (OLETs), organischen Solarzellen (OSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (OFQDs), organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs). Besonders bevorzugt ist die elektronische Vorrichtung eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung.

[0063] Die emittierende Schicht der elektronischen Vorrichtung kann eine fluoreszierende oder eine phosphoreszierende emittierende Schicht sein. Es können eine oder mehrere emittierende Schichten in der Vorrichtung vorliegen.

[0064] Die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Besonders bevorzugt weisen diese emittierenden Schichten in diesem Fall insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können und die blaues oder gelbes oder orangefarbenes oder rotes Licht emittieren. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, also Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Es soll angemerkt werden, dass sich für die Erzeugung von weißem Licht anstelle mehrerer farbig emittierender Emittierverbindungen auch eine einzeln verwendete Emittierverbindung eignen kann, welche in einem breiten Wellenlängenbereich emittiert.

[0065] Die emittierende Schicht bzw. die emittierenden Schichten enthalten je einen oder mehrere Emittierverbindungen, die phosphoreszierend oder fluoreszierend sein können.

[0066] Vom Begriff phosphoreszierende Emitter sind typischerweise Verbindungen umfasst, bei denen die Lichtemission durch einen spinverbotenen Übergang erfolgt, beispielsweise einen Übergang aus einem angeregten Triplettzustand oder einem Zustand mit einer höheren Spinquantenzahl, beispielsweise einem Quintett-Zustand.

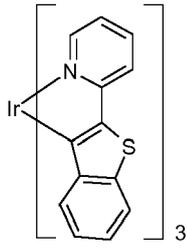
[0067] Als phosphoreszierende Emitter eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten. Bevorzugt werden als phosphoreszierende Dotanden Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium, Platin oder Kupfer enthalten.

[0068] Dabei werden im Sinne der vorliegenden Erfindung alle lumineszierenden Iridium-, Platin- oder Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen.

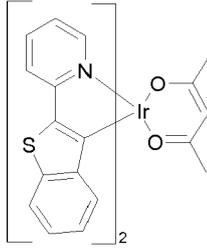
[0069] Beispiele für phosphoreszierende Emitter können den Anmeldungen WO 2000/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO 2005/019373 und US 2005/0258742 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannt sind, zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Vorrichtungen. Auch kann der Fachmann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen in OLEDs einsetzen.

Konkrete Beispiele für phosphoreszierende Emitter, die in der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung eingesetzt werden können, sind im Folgenden aufgeführt.

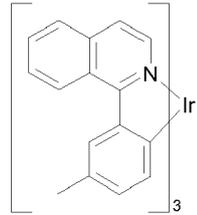
5



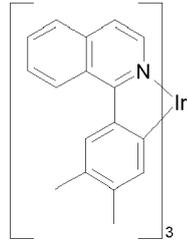
10



15



20



25

30

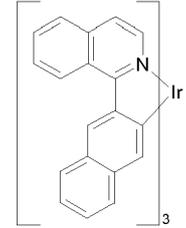
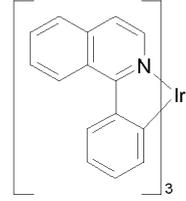
35

40

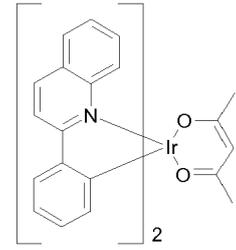
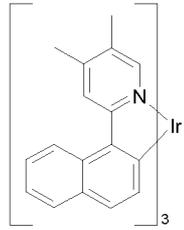
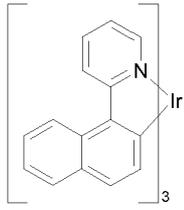
45

50

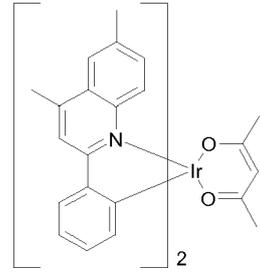
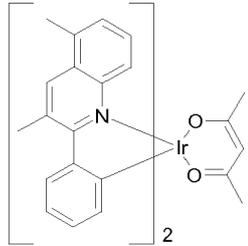
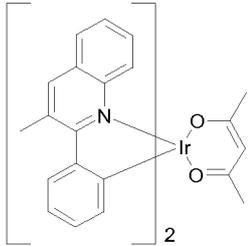
55



5



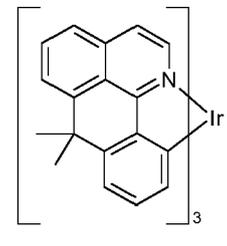
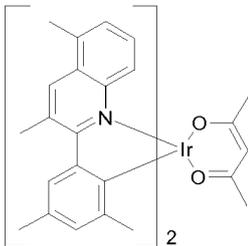
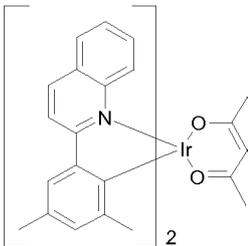
10



15

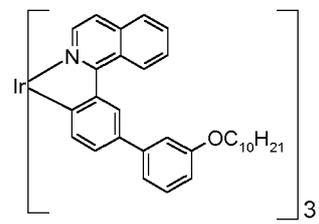
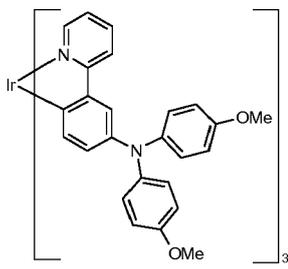
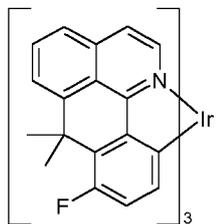
20

25



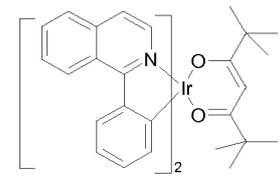
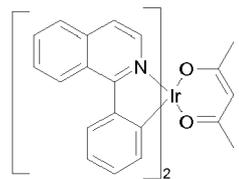
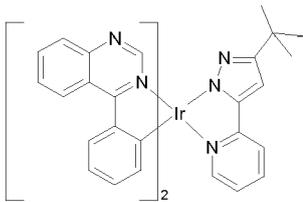
30

35

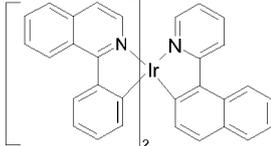
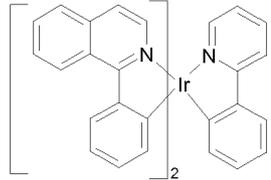


40

45

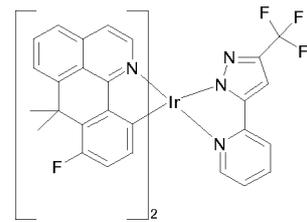
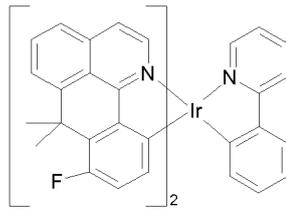
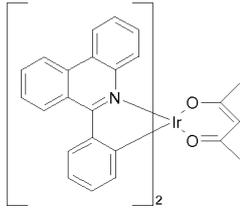


50

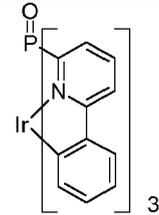
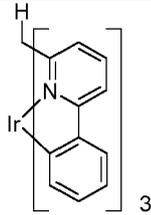
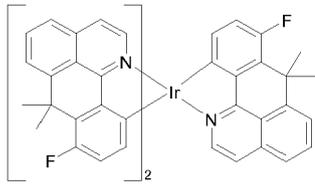


55

5

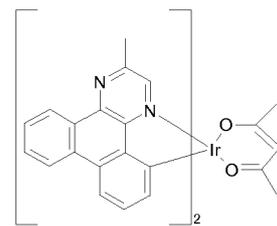
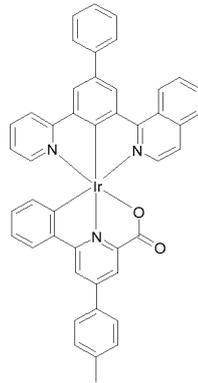
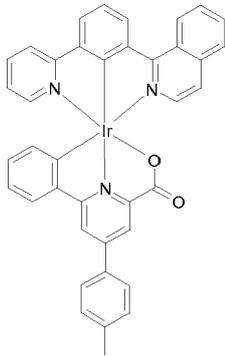


10



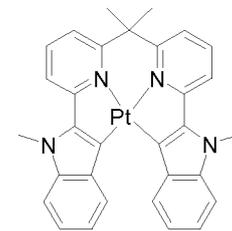
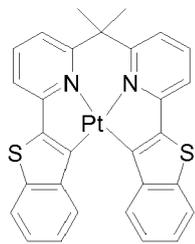
15

20



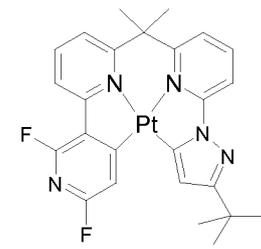
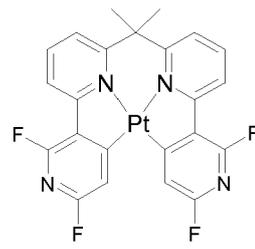
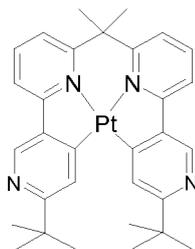
25

30



35

40



45

50

55

5

10

15

20

25

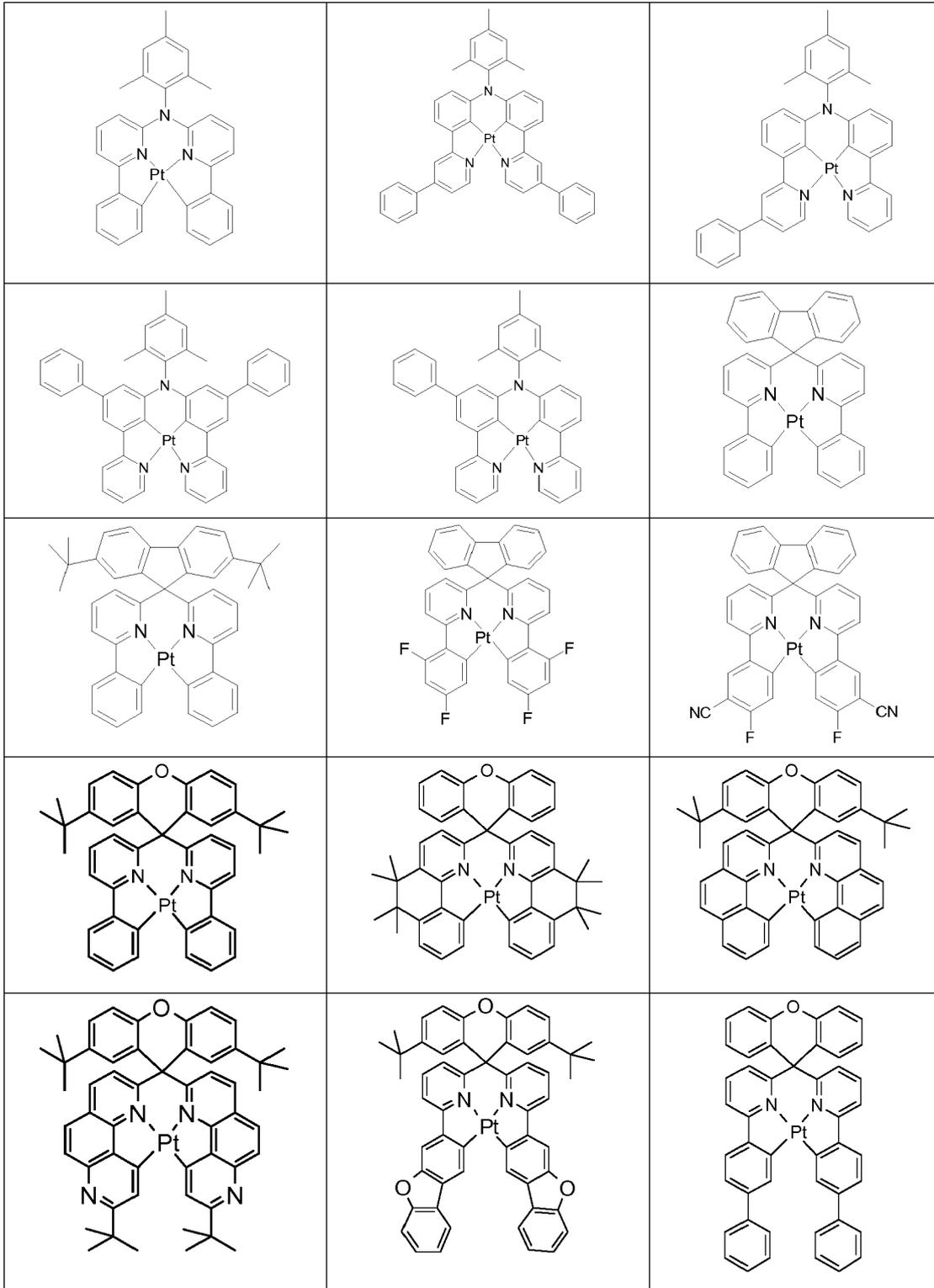
30

35

40

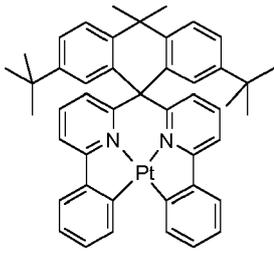
45

50

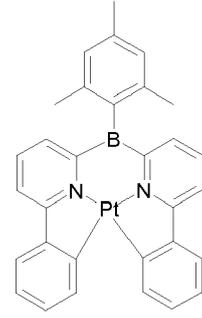
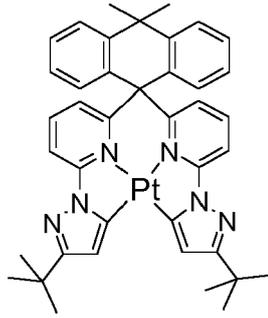


55

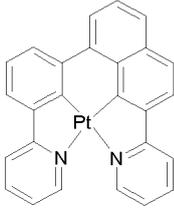
5



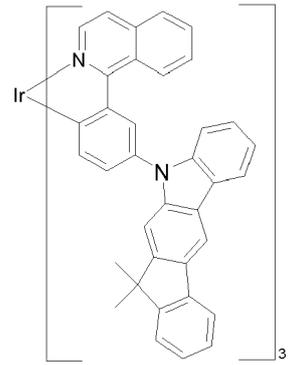
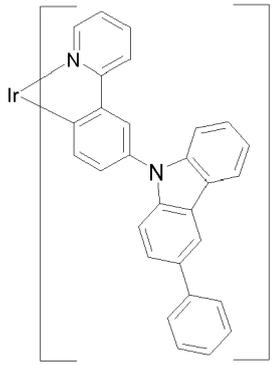
10



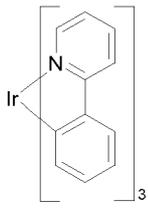
15



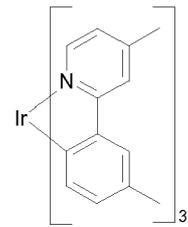
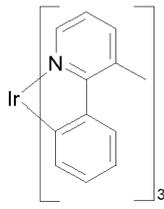
20



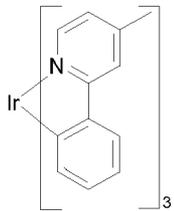
25



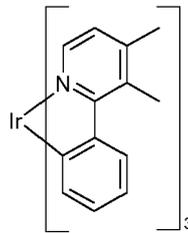
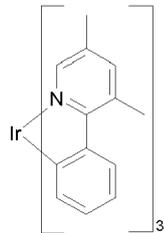
30



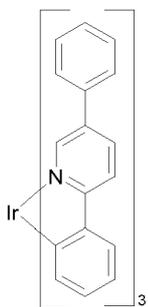
35



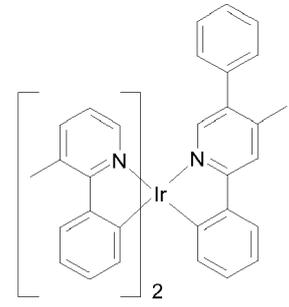
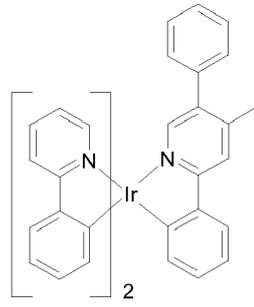
40



45



50



55

5

10

15

20

25

30

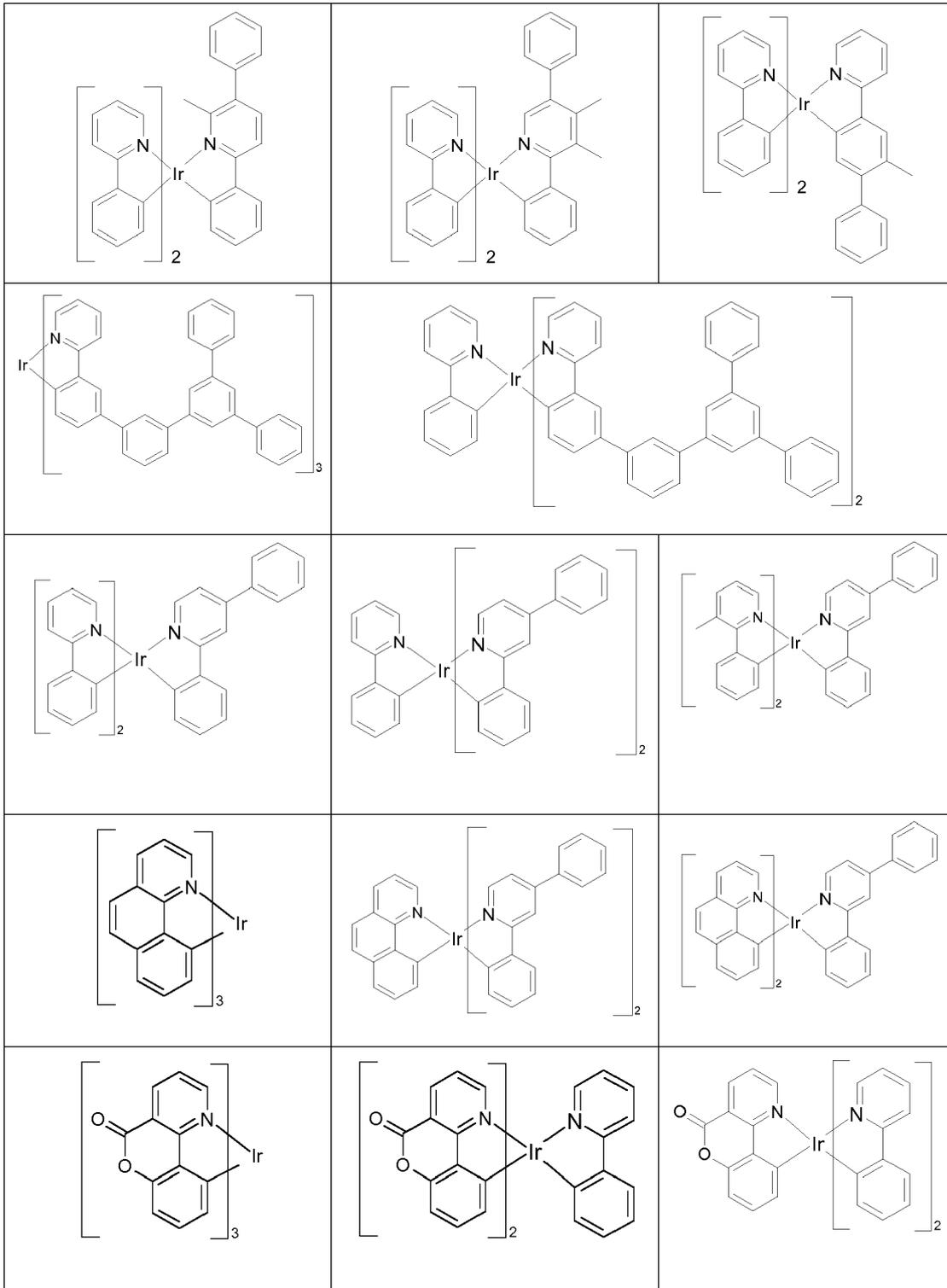
35

40

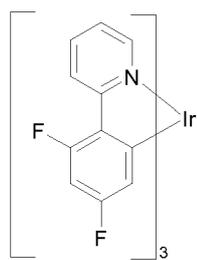
45

50

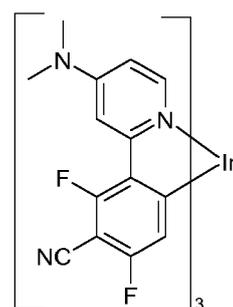
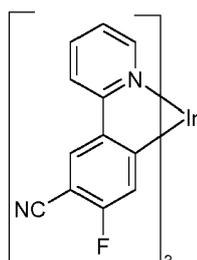
55



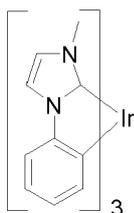
5



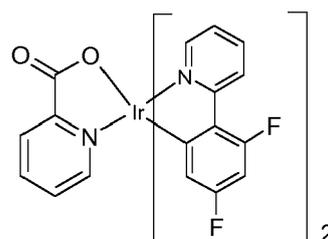
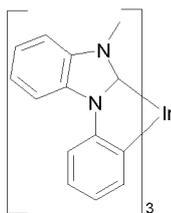
10



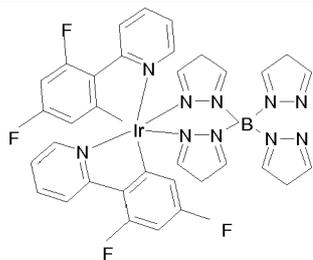
15



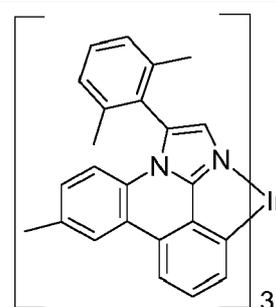
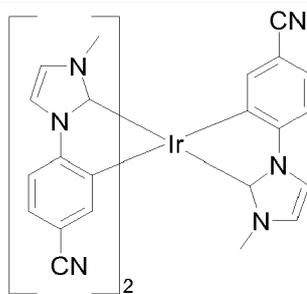
20



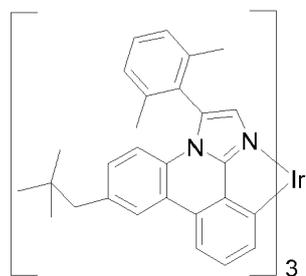
25



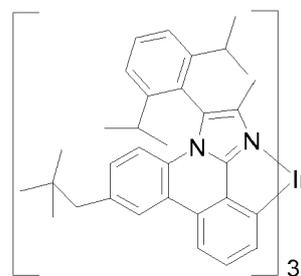
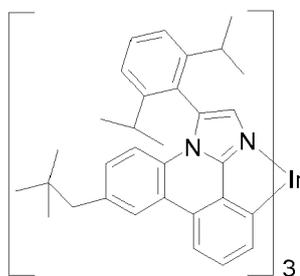
30



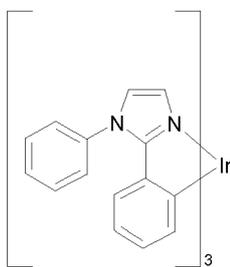
35



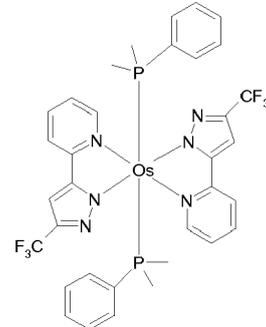
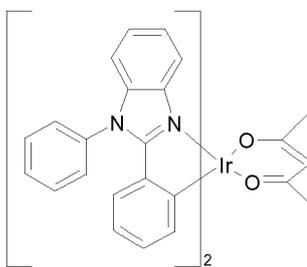
40



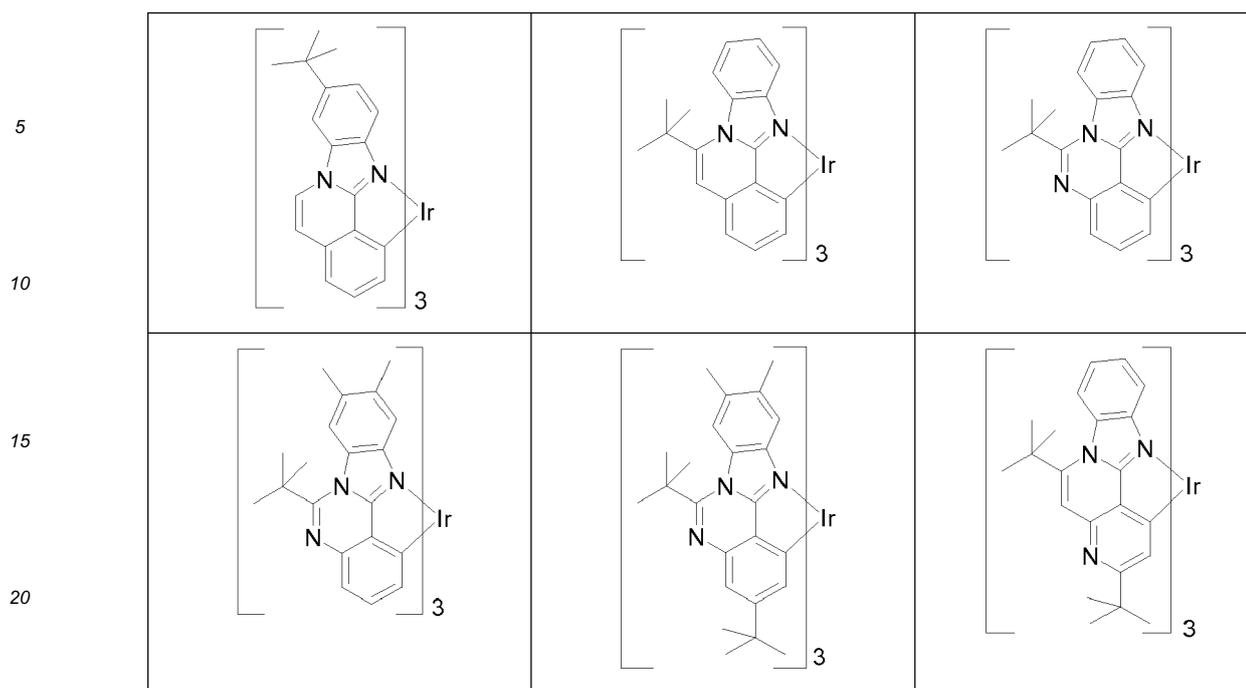
45



50



55



25 **[0070]** Bevorzugte fluoreszierende Emittier sind ausgewählt aus der Klasse der Arylamine. Unter einem Arylamin bzw. einem aromatischen Amin im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder un-

30 substituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält. Bevorzugt ist mindestens eines dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme ein kondensiertes Ringsystem, besonders bevorzugt mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind aromatische Anthracenamine, aromatische Anthracendiamine, aromatische Pyrenamine, aromatische Pyrendiamine, aromatische Chrysenamine oder aromatische Chrysendiamine. Unter einem aromatischen Anthracenamin wird eine Verbindung verstanden, in der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe gebunden ist, vorzugsweise in 9-Position. Unter einem aromatischen Anthracendiamin wird eine Verbindung verstanden, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in 9,10-Position. Aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine sind analog dazu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am Pyren bevorzugt in 1-Position bzw. in 1,6-Position gebunden sind.

35 **[0071]** Die emittierende Schicht enthält bevorzugt neben einem oder mehreren emittierenden Verbindungen auch ein oder mehrere Matrixmaterialien.

40 **[0072]** Als Matrixmaterialien, bevorzugt für fluoreszierende Emittier, kommen Materialien verschiedener Stoffklassen in Frage. Bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene (z. B. 2,2',7,7'-Tetraphenylspirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoarylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, der Oligoarylenvinylene (z. B. DPVBi oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der polypodalen Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 2004/081017), der lochleitenden Verbindungen (z. B. gemäß WO 2004/058911), der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, etc. (z. B. gemäß WO 2005/084081 und WO 2005/084082), der Atropisomere (z. B. gemäß WO 2006/048268), der Boronsäurederivate (z. B. gemäß WO 2006/117052) oder der Benzanthracene (z. B. gemäß WO 2008/145239). Besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen, der Oligoarylenvinylene, der Ketone, der Phosphinoxide und der Sulfoxide. Ganz besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Anthracen, Benzanthracen, Benzphenanthren und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen. Unter einem Oligoarylen im Sinne dieser Erfindung soll eine Verbindung verstanden werden, in der mindestens drei Aryl- bzw. Arylengruppen aneinander gebunden sind.

50 **[0073]** Bevorzugte Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emittier sind aromatische Amine, insbesondere Triarylamine, z. B. gemäß US 2005/0069729, Carbazolderivate (z. B. CBP, N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder Verbindungen gemäß WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851, verbrückte Carbazolderivate, z. B. gemäß WO 2011/088877 und WO 2011/128017, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 und WO 2011/000455, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Ketone, z. B. gemäß WO

2004/093207 oder WO 2010/006680, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 2005/003253, Oligophenylene, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Aluminiumkomplexe, z. B. BAlq, Diazasilol- und Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, DiazaphospholDerivate, z. B. gemäß WO 2010/054730 und Aluminiumkomplexe, z. B. BAlq.

[0074] Geeignete Ladungstransportmaterialien, wie sie in der Lochinjektions- bzw. Lochtransportschicht bzw. Elektronenblockierschicht oder in der Elektronentransportschicht der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung verwendet werden können, sind beispielsweise die in Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010 offenbarten Verbindungen oder andere Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik in diesen Schichten eingesetzt werden.

[0075] Als Materialien für die Elektronentransportschicht können alle Materialien verwendet werden, wie sie gemäß dem Stand der Technik als Elektronentransportmaterialien in der Elektronentransportschicht verwendet werden. Insbesondere eignen sich Aluminiumkomplexe, beispielsweise Alq₃, Zirkoniumkomplexe, beispielsweise Zrq₄, Benzimidazolenderivate, Triazinderivate, Pyrimidinderivate, Pyridinderivate, Pyrazinderivate, Chinoxalinderivate, Chinolinderivate, Oxadiazolenderivate, aromatische Ketone, Lactame, Borane, Diazaphospholenderivate und Phosphinoxidderivate. Weiterhin geeignete Materialien sind Derivate der oben genannten Verbindungen, wie sie in JP 2000/053957, WO 2003/060956, WO 2004/028217, WO 2004/080975 und WO 2010/072300 offenbart werden.

[0076] Allgemein bevorzugt sind als Lochtransportmaterialien, die in einer Lochtransport-, Lochinjektions- oder Elektronenblockierschicht in der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, Indenofluorenamin-Derivate (z. B. gemäß WO 06/122630 oder WO 06/100896), die in EP 1661888 offenbarten Aminderivate, Hexaazatriphenylenderivate (z. B. gemäß WO 01/049806), Aminderivate mit kondensierten Aromaten (z. B. gemäß US 5,061,569), die in WO 95/09147 offenbarten Aminderivate, Monobenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 08/006449), Dibenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 07/140847), Spirobifluoren-Amine (z. B. gemäß WO 2012/034627 oder der noch nicht offengelegten EP 12000929.5), Fluoren-Amine (z. B. gemäß den noch nicht offengelegten Anmeldungen EP 12005369.9, EP 12005370.7 und EP 12005371.5), Spiro-Dibenzopyran-Amine (z. B. gemäß der noch nicht offengelegten Anmeldung EP 11009127.9) und Dihydroacridin-Derivate (z. B. gemäß der noch nicht offengelegten EP 11007067.9).

[0077] Als Kathode der elektronischen Vorrichtung sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber, beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag oder Al, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag, Mg/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, CsF, CS₂CO₃, etc.). Weiterhin kann dafür Lithiumchinolinat (LiQ) verwendet werden. Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

[0078] Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxyd-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltransparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (organische Solarzelle) oder die Auskopplung von Licht (OLED, O-LASER) zu ermöglichen. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere.

[0079] Die Herstellung der elektronischen Vorrichtung erfolgt bevorzugt dadurch, dass eine oder mehrere Schichten durch Sublimation erzeugt werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner 10⁻⁵ mbar, bevorzugt kleiner 10⁻⁶ mbar aufgedampft. Dabei ist es jedoch auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner 10⁻⁷ mbar.

[0080] Insbesondere wird die p-dotierte Schicht A bevorzugt durch Co-Sublimation von Dotand und Mono-Triarylamin hergestellt. Ein Verfahren hierzu ist beispielsweise in Solar Energy Materials & Solar Cells, 2000, 63, 83-99, beschrieben.

[0081] Bevorzugt ist ebenfalls, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10⁻⁵ mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301).

[0082] Weiterhin bevorzugt ist es, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder

mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Nozzle Printing oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahl Druck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen erforderlich. Ausreichende Löslichkeit lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen.

5 **[0083]** Weiterhin bevorzugt ist es, dass zur Herstellung der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung eine oder mehrere Schichten aus Lösung und eine oder mehrere Schichten durch ein Sublimationsverfahren hergestellt werden.

[0084] Die Vorrichtung wird bei der Herstellung (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich versiegelt, da sich die Lebensdauer der erfindungsgemäßen Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft verkürzt.

10 **[0085]** Folgende Abbildungen erläutern die vorliegende Erfindung:

Fig. 1 zeigt eine elektronische Vorrichtung (1), enthaltend Anode (2), Schicht A (3), Schicht B (4), emittierende Schicht (5), Elektronentransportschicht (6) und Kathode (7).

15 Fig. 2 zeigt eine elektronische Vorrichtung (1), enthaltend Anode (2), Schicht A (3), Schicht B (4), emittierende Schicht (5), Elektronentransportschicht (6), Elektroneninjectionsschicht (6a) und Kathode (7).

Fig. 3 zeigt eine elektronische Vorrichtung (1), enthaltend Anode (2), Schicht A (3), Schicht B (4), Schicht C (4a), emittierende Schicht (5), Elektronentransportschicht (6), Elektroneninjectionsschicht (6a) und Kathode (7).

20 Fig. 4 zeigt eine elektronische Vorrichtung (1), enthaltend Anode (2), Schicht A' (2a), Schicht A (3), Schicht B (4), emittierende Schicht (5), Elektronentransportschicht (6), Elektroneninjectionsschicht (6a) und Kathode (7).

Ausführungsbeispiele

25 A) Bestimmung der HOMO/LUMO-Lagen von Verbindungen

[0086] Die HOMO- und LUMO-Lagen der Materialien werden über quantenchemische Rechnungen bestimmt. Hierzu wird das Programmpaket "Gaussian03W" (Gaussian Inc.) verwendet. Zur Berechnung organischer Substanzen ohne Metalle wird zuerst eine Geometrieoptimierung mit der Methode "Ground State/Semiempirical/Default Spin/AM1/Charge 0/Spin Singlet" durchgeführt. Im Anschluss erfolgt auf Grundlage der optimierten Geometrie eine Energierechnung. Hierbei wird die Methode "TD-SFC/DFT/Default Spin/B3PW91" mit dem Basissatz "6-31 G(d)" verwendet (Charge 0, Spin Singlet). Für metallorganische Verbindungen wird die Geometrie über die Methode "Ground State/Hartree-Fock/Default Spin/LanL2MB/Charge 0/Spin Singlet" optimiert. Die Energierechnung erfolgt analog zu den organischen Substanzen wie oben beschrieben mit dem Unterschied, dass für das Metallatom der Basissatz "LanL2DZ" und für die Liganden der Basissatz "6-31 G(d)" verwendet wird. Aus der Energierechnung erhält man das HOMO HE_h bzw. LUMO LE_h in Hartree-Einheiten. Daraus werden die anhand von Cyclovoltammetriemessungen kalibrierten HOMO- und LUMO-Werte in Elektronenvolt wie folgt bestimmt:

40
$$\text{HOMO(eV)} = ((\text{HE}_h \cdot 27.212) - 0.9899) / 1.1206$$

45
$$\text{LUMO(eV)} = ((\text{LE}_h \cdot 27.212) - 2.0041) / 1.385$$

[0087] Diese Werte sind im Sinne dieser Anmeldung als HOMO bzw. LUMO der Materialien anzusehen. Die Werte für die in den Beispielen eingesetzten Materialien sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: HOMO/LUMO-Werte der Materialien

50

Material	HOMO (eV)	LUMO (eV)
CbzA1	-5.18	---
SpA1	-4.85	---
F4TCNQ	---	-5.21
MA1	-5.26	---
MA2	-5.25	---

55

EP 3 460 864 A1

(fortgesetzt)

5
10
15
20
25
30
35
40

Material	HOMO (eV)	LUMO (eV)
TIFA1	-5.01	---
NPB	-5.19	---
MA3	-5.40	---
MA4	-5.41	---
MA5	-5.35	---
MA6	-5.27	---
MA7	-5.31	---
MA8	-5.46	---
MA9	-5.35	---
MA10	-5.42	---
MA11	-5.18	---
MA12	-5.32	---
MA13	-5.32	---
MA14	-5.27	---
MA15	-5.19	---
MA16	-5.23	---
MA17	-5.23	---
MA18	-5.20	---
MA19	-5.43	---
MA20	-5.20	---
MA21	-5.20	---
MA24	-5.38	---
MA25	-5.14	---
MA26	-5.14	---
MA27	-5.12	---
MA28	-5.32	---
MA29	-5.24	---

B) Herstellung der Verbindungen

[0088] Die Herstellung der verwendeten Verbindungen kann gemäß dem allgemeinen Fachwissen erfolgen. Die Herstellung von MA1 ist beispielsweise in JP 1995-053955 offenbart. Verfahren zur Herstellung von MA2, MA6, MA7, MA11, MA20, MA25 und MA27 sind beispielsweise in WO 2012/034627 offenbart.

C) Herstellung der OLEDs

[0089] Die Herstellung von erfindungsgemäßen OLEDs sowie OLEDs nach dem Stand der Technik erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 2004/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, Materialien) angepasst wird.

[0090] In den folgenden Beispielen V1 bis E46 (siehe Tabellen 2 und 3) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind, bilden die Substrate für die OLEDs. Die Substrate werden nass gereinigt (Spülmaschine, Reiniger Merck Extran), anschließend

15 min lang bei 250°C ausgeheizt und vor der Beschichtung mit einem Sauerstoffplasma behandelt.

[0091] Auf die vorbehandelten Substrate werden verschiedene Schichten aufgebracht: Erste Lochtransportschicht (HTL1) / optionale zweite Lochtransportschicht (HTL2) / direkt an EML grenzende Lochtransportschicht (HTL3) / Emissionsschicht (EML) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektroneninjectionsschicht (EIL) und abschließend eine 100 nm dicke Aluminiumkathode. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 2 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs benötigten Materialien sind in Tabelle 4 gezeigt.

[0092] In den Beispiel E16, E44 ist zwischen EML und ETL zusätzlich eine 10nm dicke Schicht des Materials IC1 enthalten.

[0093] In den Beispielen E42, E43 ist zwischen EML und ETL zusätzlich eine 10nm dicke Schicht des Materials IC2 enthalten.

[0094] In den Beispielen E15 und E16 ist zwischen ITO und HTL1 zusätzlich eine 20nm dicke Schicht PEDOT:PSS enthalten (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate), bezogen als CLEVIOS™ P VP Al 4083 von Heraeus Precious Metals GmbH Deutschland, aus wässriger Lösung aufgeschleudert).

[0095] Die weiteren Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emittier), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie M1:D1 (95%:5%) bedeutet hierbei, dass das Material M1 in einem Volumenanteil von 95% und D1 in einem Volumenanteil von 5% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von zwei Materialien bestehen.

[0096] Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik sowie die Lebensdauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkordinaten berechnet. Die Angabe U1000 in Tabelle 3 bezeichnet die Spannung, die für eine Leuchtdichte von 1000 cd/m² benötigt wird. SE1000 und LE1000 bezeichnen die Strom- bzw. Leistungseffizienz, die bei 1000 cd/m² erreicht werden. EQE1000 schließlich bezeichnet die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m². Als Lebensdauer LD wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei Betrieb mit konstanter Stromdichte (in Tabelle 3 in Spalte "j_{LD}" angegeben) von der Startleuchtdichte auf einen gewissen Anteil A abfällt.

[0097] Die Daten der verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Beispiele V1-V16 sind Vergleichsbeispiele gemäß dem Stand der Technik, die Beispiele E1-E46 zeigen Daten von erfindungsgemäßen OLEDs.

[0098] Im folgenden werden einige der Beispiele näher erläutert, um die Vorteile der erfindungsgemäßen OLEDs zu verdeutlichen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass dies nur eine Auswahl der in Tabelle 3 gezeigten Daten darstellt.

[0099] Verglichen mit einer OLED mit p-dotiertem Monoamin als HTL1 und dem Diamin NPB als HTL3 angrenzend an die EML zeigt eine OLED mit gleicher HTL1 und dem Monoamin MA2 als HTL3 wesentlich bessere Effizienz und Lebensdauer sowie leicht bessere Spannung (Beispiele V1 und E9).

[0100] Die Beispiele mit dem blau fluoreszierenden Dotanden D2 (V2-V7, V10, E5-E11, E14) zeigen, dass die Kombination eines p-dotierten Monoamins als HTL1 und eines Monoamins angrenzend an die EML die besten Ergebnisse liefert. Werden Diamine, Amin-Carbazole oder Tetraamine nach dem Stand der Technik als HTL1, HTL2 oder direkt an die EML angrenzend als HTL3 verwendet, sind die Leistungsdaten weniger gut. Bei Verwendung einer p-dotierten Schicht des Monoamins MA2 in Kombination mit dem p-dotierten Tetraamin SpA1 sowie MA2 direkt angrenzend an die EML erhält man ebenfalls sehr gute Leistungsdaten (Beispiel E14).

[0101] Verwendet man in Kombination mit dem blauen Dotanden D1 das Carbazol-Amin CbzA1 in der HTL3 (also in direktem Kontakt zur EML) und das p-dotierte Monoamin MA1, so erhält man höhere Spannung und schlechtere Effizienz und Lebensdauer als bei Verwendung der Monoamine MA1 bzw. MA2 in der HTL3 (Beispiele E1, E2 und E12). Das gleiche gilt, wenn man statt des blau fluoreszierenden Dotanden D1 den phosphoreszenten grünen Dotanden TEG1 verwendet (Beispiele E3, E4 und E13).

[0102] Man erhält besonders gute Lebensdauern, wenn das Monoamin, welches p-dotiert wird, auch in den anderen Lochtransportschichten eingesetzt wird (Vergleich Beispiele E1 und E2 sowie E3 und E4).

[0103] Bei sehr guter Elektroneninjektion ist weiterhin die Verwendung des rein Phenyl substituierten Monoamins MA1 gegenüber dem Monoamin MA2 vorteilhaft (Vergleich Beispiele E10 und E11). Die gezeigten OLEDs zeigen zwar geringere Lebensdauern, dafür aber niedrigere Spannungen als vergleichbare OLEDs mit geringerer Elektroneninjektion, was für einige Anwendungen vorteilhaft sein kann.

[0104] Die Beispiele E18 bis E46 zeigen, dass als Mono-Triarylamin gemäß der vorliegenden Erfindung eine Vielzahl an unterschiedlichen Verbindungen ohne Änderung des grundlegenden technischen Vorteils der Erfindung eingesetzt werden können. Die Verbindungen MA1 bis MA29 umfassen unter anderem Fluorenyl-Mono-Triarylamine, Xanthen-Mono-Triarylamine, Spirobifluoren-Mono-Triarylamine, Indenofluoren-Mono-Triarylamine und weitere Substanzklassen.

EP 3 460 864 A1

Tabelle 2: Aufbau der OLEDs

Bsp	HTL1 Dicke	HTL2 Dicke	HTL3 Dicke	EML Dicke	ETL Dicke	EIL Dicke	
5	V1	MA2:F4TCNQ (97%:3%) 140nm	---	NPB 20nm	M1:D2 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	---
10	V2	SpA1:F4TCNQ (96%:4%) 10nm	---	NPB 170nm	M1:D2 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
15	V3	CbzA1:F4TCNQ (96%:4%) 10nm	---	CbzA1 170nm	M1:D2 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
20	V4	CbzA1:F4TCNQ (96%:4%) 10nm	---	CbzA1 170nm	M1:D2 (95%:5%) 20nm	ST1 30nm	LiQ 3nm
25	V5	SpA1:F4TCNQ (96%:4%) 10nm	SpA1 140nm	MA2 30nm	M1:D2 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
30	V6	CbzA1:F4TCNQ (96%:4%) 170nm	---	CbzA1 10nm	M1:D2 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
35	V7	CbzA1:F4TCNQ (96%:4%) 170nm	---	CbzA1 10nm	M1:D2 (95%:5%) 20nm	ST1 30nm	LiQ 3nm
40	V8	SpA1:F4TCNQ (96%:4%) 160nm	---	CbzA1 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
45	V9	SpA1:F4TCNQ (96%:4%) 170nm	---	CbzA1 70nm	IC1:TEG1 (90%: 10%) 30nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 40nm	LiQ 1nm
50	V10	SpA1:F4TCNQ (96%:4%) 10nm	SpA1 140nm	MA2 30nm	M1:D2 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
55	V11	CbzA1:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	CbzA1 175nm	MA2 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
	V12	CbzA1:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	CbzA1 175nm	MA6 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
	V13	CbzA1:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	CbzA1 175nm	MA7 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
	V14	CbzA1:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	CbzA1 175nm	MA8 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
	V15	CbzA1:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	CbzA1 175nm	MA4 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
	V16	CbzA1:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	CbzA1 175nm	MA5 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
	E1	MA1:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	---	MA1 160nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
	E2	MA1:F4TCNQ (96%:4%) 20nm		MA2 160nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
	E3	MA1:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	---	MA1 220nm	IC1:TEG1 (90%: 10%) 30nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
	E4	MA1:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	MA1 150nm	MA2 70nm	IC1:TEG1 (90%: 10%) 30nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
	E5	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 10nm	---	MA2 170nm	M1:D2 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm

EP 3 460 864 A1

(fortgesetzt)

Bsp	HTL1 Dicke	HTL2 Dicke	HTL3 Dicke	EML Dicke	ETL Dicke	EIL Dicke
5	E6	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 10nm	---	MA2 170nm	M1:D2 (95%:5%) 20nm	ST1 30nm LiQ 3nm
	E7	MA1:F4TCNQ (96%:4%) 170nm	---	MA1 10nm	M1:D2 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm LiQ 1nm
10	E8	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 170nm	---	MA2 10nm	M1:D2 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm LiQ 1nm
	E9	MA2:F4TCNQ (97%:3%) 140nm	---	MA2 20nm	M1:D2 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm ---
15	E10	MA1:F4TCNQ (96%:4%) 170nm	---	MA1 10nm	M1:D2 (95%:5%) 20nm	ST1 30nm LiQ 3nm
	E11	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 170nm	---	MA2 10nm	M1:D2 (95%:5%) 20nm	ST1 30nm LiQ 3nm
20	E12	MA1:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	MA1 140nm	CbzA1 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm LiQ 1nm
	E13	MA1:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	MA1 150nm	CbzA1 70nm	IC1:TEG1 (90%: 10%) 30nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 40nm LiQ 1nm
25	E14	SpA1:F4TCNQ (96%:4%) 150nm	MA2:F4TCN Q (95%:5%) 20nm	MA2 10nm	M1:D2 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm LiQ 1nm
	E15	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	---	MA2 40nm	IC1:TEG1 (90%: 10%) 30nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 40nm ---
30	E16	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	---	MA2 40nm	IC1:Cbz1:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	IC1 10nm ST1: LiQ (50%:50%) 30nm ---
	E17	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	---	MA2 195nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm LiQ 1nm
35	E18	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	MA2 175nm	MA21 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm LiQ 1nm
	E19	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	MA2 175nm	MA20 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm LiQ 1nm
40	E20	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	MA2 175nm	MA19 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm LiQ 1nm
	E21	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	MA2 175nm	MA18 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm LiQ 1nm
45	E22	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	MA2 175nm	MA17 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm LiQ 1nm
	E23	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	MA2 175nm	MA16 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm LiQ 1nm
50	E24	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	MA2 175nm	MA15 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm LiQ 1nm
	E25	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	MA2 175nm	MA14 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm LiQ 1nm
55	E26	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	MA2 175nm	MA13 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm LiQ 1nm

EP 3 460 864 A1

(fortgesetzt)

Bsp	HTL1 Dicke	HTL2 Dicke	HTL3 Dicke	EML Dicke	ETL Dicke	EIL Dicke	
5	E27	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	MA2 175nm	MA12 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
	E28	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	MA2 175nm	MA11 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
10	E29	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	MA2 175nm	MA10 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
	E30	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	MA2 175nm	MA9 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
15	E31	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	MA2 175nm	MA8 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
	E32	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	MA2 175nm	MA7 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
20	E33	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	MA2 175nm	MA6 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
	E34	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	MA2 175nm	MA5 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
25	E35	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	MA2 175nm	MA4 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
	E36	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 20nm	MA2 175nm	MA3 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
30	E37	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 5nm	MA2 165nm	MA24 10nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
	E38	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 5nm	MA25 165nm	MA24 10nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
35	E39	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 5nm	MA26 165nm	MA24 10nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
	E40	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 5nm	MA27 165nm	MA24 10nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
40	E41	MA9:F4TCNQ (94%:6%) 20nm	MA9 190nm	MA24 10nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
	E42	MA9:F4TCNQ (94%:6%) 20nm	MA9 190nm	MA24 40nm	IC2:TEG1 (90%: 10%) 30nm	IC2 10nm ST1: LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
45	E43	MA29:F4TCNQ (94%:6%) 20nm	MA29 190nm	MA24 40nm	IC2:TEG1 (90%: 10%) 30nm	IC2 10nm ST1: LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E44	MA2:F4TCNQ (96%:4%) 5nm	MA2 240nm	MA24 20nm	IC3:TEG2:TEY1 (84.6%:15%:0.4%) 20nm	IC1 10nm ST1: LiQ (50%:50%) 50nm	LiQ 1nm
50	E45	MA28:F4TCNQ (94%:6%) 20nm	MA28 190nm	MA9 10nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm
55	E46	MA28:F4TCNQ (94%:6%) 20nm	---	MA9 200nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%: 50%) 30nm	LiQ 1nm

EP 3 460 864 A1

Tabelle 3: Daten der OLEDs

Bsp.	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	LE1000 (lm/W)	EQE 1000	CIE x/y bei 1000 cd/m ²	j _{LD}	A	LD (h)	
5	V1	4.4	7.3	5.2	5.2%	0.14/0.19	80mA/cm ²	80%	135
	V2	4.8	7.2	4.7	4.8%	0.14/0.20	80 mA/cm ²	70%	220
	V3	4.1	9.7	7.4	6.9%	0.13/0.19	80 mA/cm ²	70%	260
10	V4	3.8	10.0	8.4	6.8%	0.13/0.20	80 mA/cm ²	70%	195
	V5	4.9	7.2	4.6	5.0%	0.14/0.19	80 mA/cm ²	70%	100
	V6	3.7	8.4	7.1	5.8%	0.14/0.19	80 mA/cm ²	70%	315
	V7	3.4	8.3	7.7	5.8%	0.14/0.19	80 mA/cm ²	80%	85
15	V8	4.4	7.2	5.2	6.6%	0.14/0.13	60 mA/cm ²	70%	230
	V9	3.3	64	59	17.3%	0.34/0.63	20 mA/cm ²	70%	145
	V10	4.9	7.1	4.5	4.9%	0.14/0.19	80 mA/cm ²	70%	95
20	V11	4.3	8.0	5.9	7.4%	0.14/0.14	60 mA/cm ²	70%	145
	V12	4.5	8.7	6.1	8.1%	0.14/0.14	60mA/cm ²	70%	100
	V13	4.4	8.7	6.3	8.1%	0.14/0.13	60mA/cm ²	70%	160
	V14	5.0	7.9	4.8	7.3%	0.14/0.14	60mA/cm ²	70%	105
25	V15	4.8	9.2	6.0	8.5%	0.14/0.14	60mA/cm ²	70%	160
	V16	4.7	8.7	5.7	8.0%	0.14/0.13	60mA/cm ²	70%	215
	E1	4.0	8.2	6.4	7.4%	0.14/0.13	60 mA/cm ²	70%	460
30	E2	3.9	8.7	7.0	8.0%	0.14/0.13	60 mA/cm ²	70%	435
	E3	3.0	78	82	21.1%	0.34/0.63	20 mA/cm ²	70%	215
	E4	3.2	70	70	19.4%	0.33/0.63	20 mA/cm ²	70%	205
	E5	4.1	10.4	7.9	7.3%	0.13/0.19	80 mA/cm ²	70%	435
35	E6	3.5	10.2	9.2	7.2%	0.14/0.19	80 mA/cm ²	70%	280
	E7	3.7	9.0	7.7	5.9%	0.14/0.20	80 mA/cm ²	70%	425
	E8	3.9	8.7	7.0	6.2%	0.14/0.19	80 mA/cm ²	70%	520
40	E9	4.2	10.1	7.6	7.2%	0.14/0.19	80 mA/cm ²	80%	260
	E10	3.5	9.0	8.0	6.3%	0.13/0.20	80 mA/cm ²	80%	140
	E11	3.4	8.9	8.3	6.0%	0.14/0.20	80 mA/cm ²	80%	105
	E12	4.1	8.0	6.3	7.3%	0.14/0.13	60 mA/cm ²	70%	310
45	E13	3.1	65	65	17.7%	0.34/0.63	20 mA/cm ²	70%	190
	E14	3.7	7.0	8.2	5.6%	0.14/0.19	80mA/cm ²	70%	430
	E15	3.1	76	78	20.7%	0.34/0.62	20mA/cm ²	70%	295
50	E16	3.3	69	67	18.9%	0.35/0.61	20mA/cm ²	80%	450
	E17	4.0	8.3	6.6	7.9%	0.14/0.13	60mA/cm ²	70%	440
	E18	4.0	8.5	6.6	8.1%	0.14/0.13	60mA/cm ²	70%	450
	E19	4.1	8.1	6.2	7.7%	0.14/0.13	60mA/cm ²	70%	455
55	E20	4.2	9.7	7.3	9.2%	0.14/0.13	60mA/cm ²	70%	540
	E21	4.0	7.7	6.0	7.3%	0.14/0.13	60mA/cm ²	70%	490

EP 3 460 864 A1

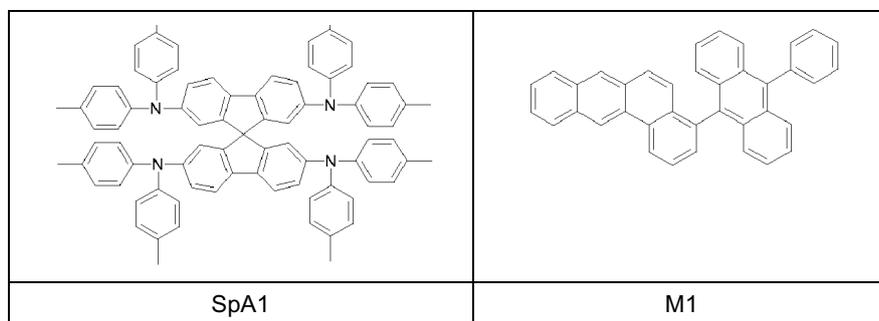
(fortgesetzt)

5
10
15
20
25
30
35
40

Bsp.	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	LE1000 (lm/W)	EQE 1000	CIE x/y bei 1000 cd/m ²	j _{LD}	A	LD (h)
E22	4.4	8.1	5.8	7.7%	0.14/0.13	60mA/cm ²	70%	525
E23	4.1	9.0	7.0	8.6%	0.14/0.12	60mA/cm ²	70%	350
E24	4.1	8.7	6.7	8.3%	0.14/0.12	60mA/cm ²	70%	485
E25	4.0	8.3	6.6	7.9%	0.14/0.12	60mA/cm ²	70%	440
E26	4.2	9.8	7.4	9.3%	0.14/0.13	60mA/cm ²	70%	355
E27	3.9	9.5	7.6	9.1%	0.14/0.13	60mA/cm ²	70%	430
E28	4.2	9.5	7.1	9.0%	0.14/0.12	60mA/cm ²	70%	315
E29	4.0	9.9	7.8	9.4%	0.14/0.12	60mA/cm ²	70%	495
E30	4.3	9.5	6.9	9.0%	0.14/0.12	60mA/cm ²	70%	430
E31	4.5	10.1	7.1	9.6%	0.14/0.12	60mA/cm ²	70%	290
E32	4.0	9.0	7.0	8.6%	0.14/0.12	60mA/cm ²	70%	450
E33	4.3	9.1	6.7	8.7%	0.14/0.14	60mA/cm ²	70%	320
E34	4.2	9.0	6.6	8.5%	0.14/0.12	60mA/cm ²	70%	445
E35	4.4	9.3	6.7	8.8%	0.14/0.13	60mA/cm ²	70%	440
E36	4.0	9.9	7.9	9.4%	0.14/0.12	60mA/cm ²	70%	330
E37	4.0	9.6	7.6	9.1%	0.14/0.13	50mA/cm ²	80%	195
E38	3.9	8.9	7.1	8.3%	0.14/0.13	50mA/cm ²	80%	180
E39	4.0	8.1	6.4	7.5%	0.14/0.13	50mA/cm ²	80%	185
E40	3.9	9.6	7.8	9.0%	0.14/0.13	50mA/cm ²	80%	320
E41	3.9	9.2	7.3	8.0%	0.13/0.15	50mA/cm ²	80%	355
E42	3.2	71	71	19.0%	0.35/0.62	20mA/cm ²	80%	215
E43	2.9	69	75	18.9%	0.33/0.63	20mA/cm ²	80%	220
E44	4.1	51	39	22.0%	0.53/0.46	20mA/cm ²	80%	670
E45	3.9	9.2	7.3	8.0%	0.14/0.15	50mA/cm ²	80%	370
E46	3.9	9.1	7.3	8.0%	0.14/0.14	50mA/cm ²	80%	360

Tabelle 4: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

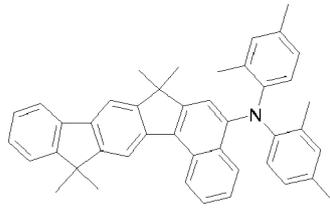
45
50
55



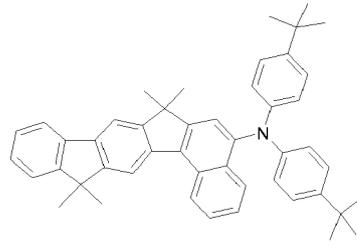
(fortgesetzt)

5

10



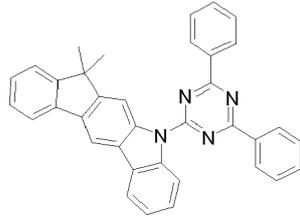
D1



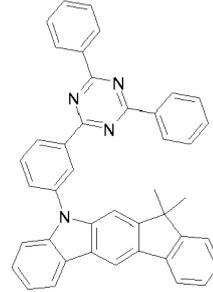
D2

15

20



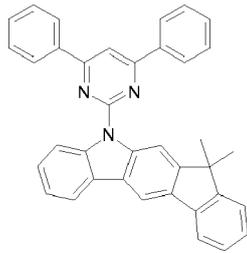
IC1



IC2

25

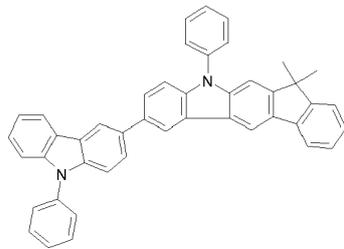
30



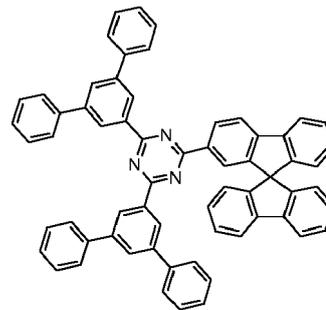
IC3

35

40



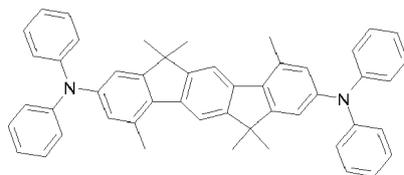
Cbz1



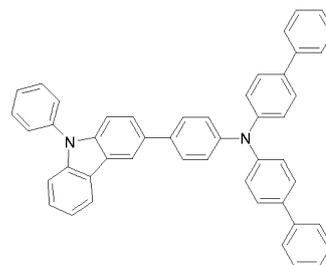
ST1

45

50



TIFA1

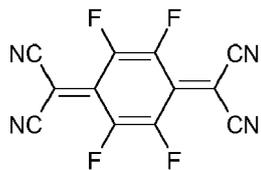


CbzA1

55

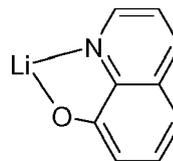
(fortgesetzt)

5



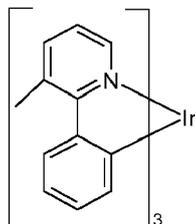
F4TCNQ

10



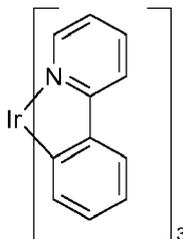
LiQ

15



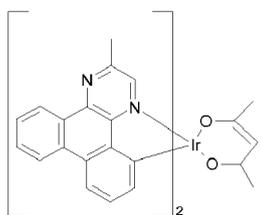
TEG1

20



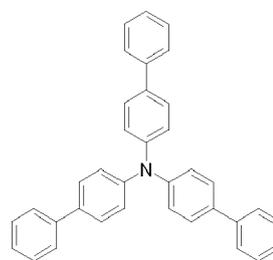
TEG2

25



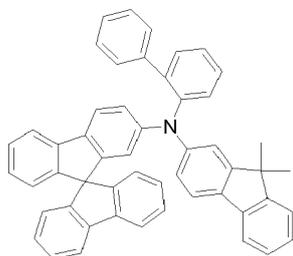
TEY1

30



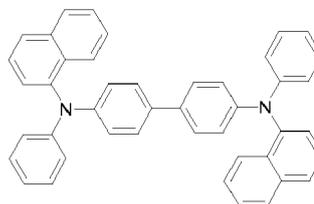
MA1

35



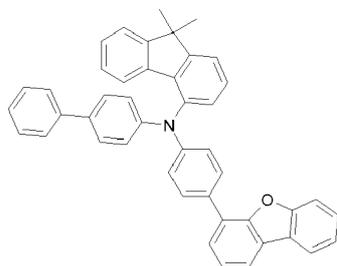
MA2

40



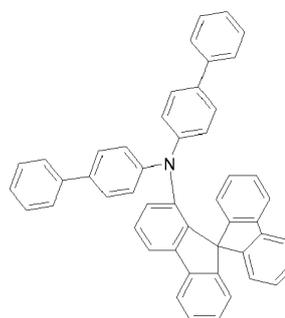
NPB

45



MA3

50



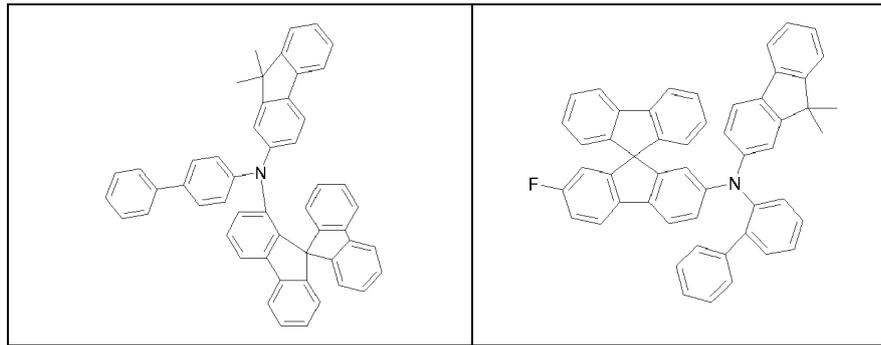
MA4

55

(fortgesetzt)

5

10

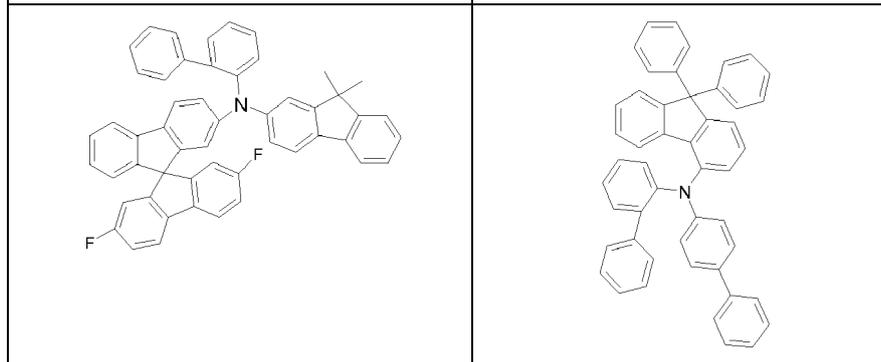


MA5

MA6

15

20



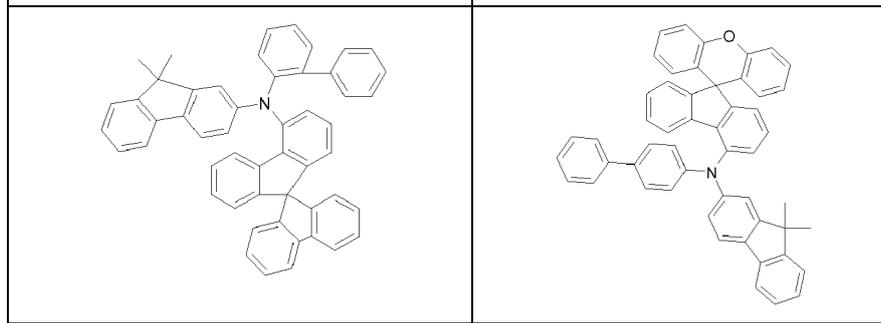
MA7

MA8

25

30

35

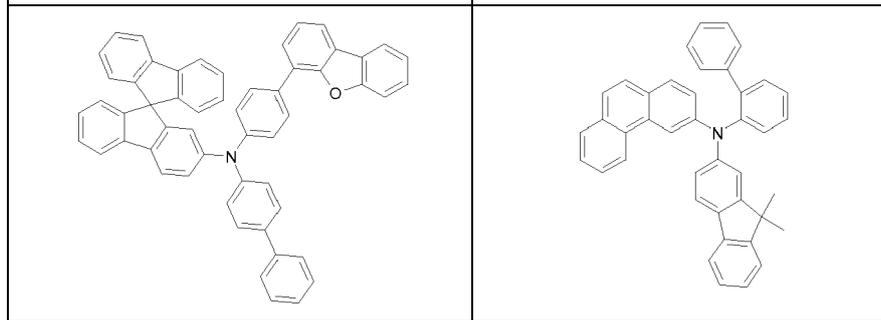


MA9

MA10

40

45



MA11

MA12

50

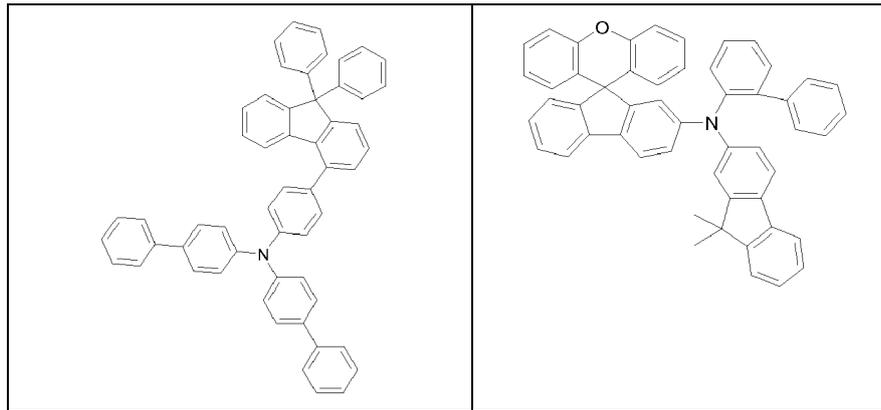
55

(fortgesetzt)

5

10

15

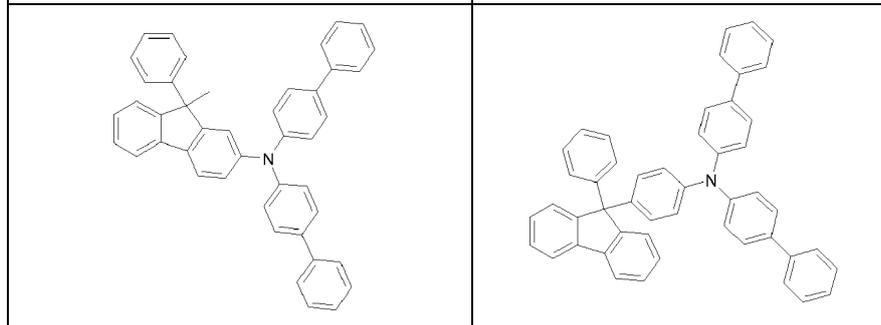


MA13

MA14

20

25

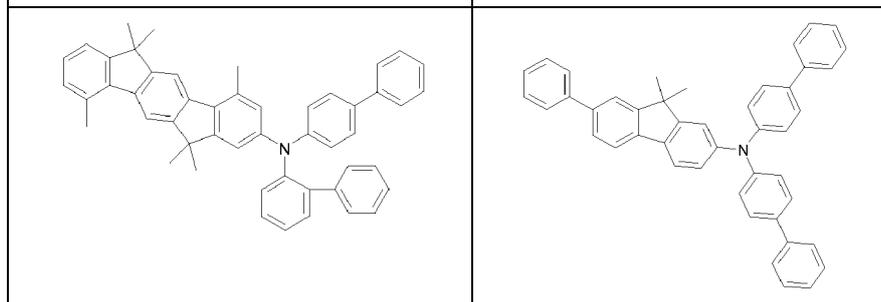


MA15

MA16

30

35



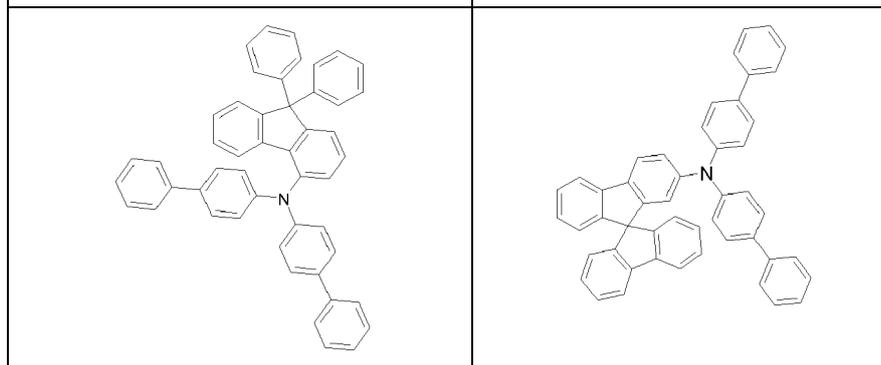
MA17

MA18

40

45

50



MA19

MA20

55

(fortgesetzt)

5

10

15

20

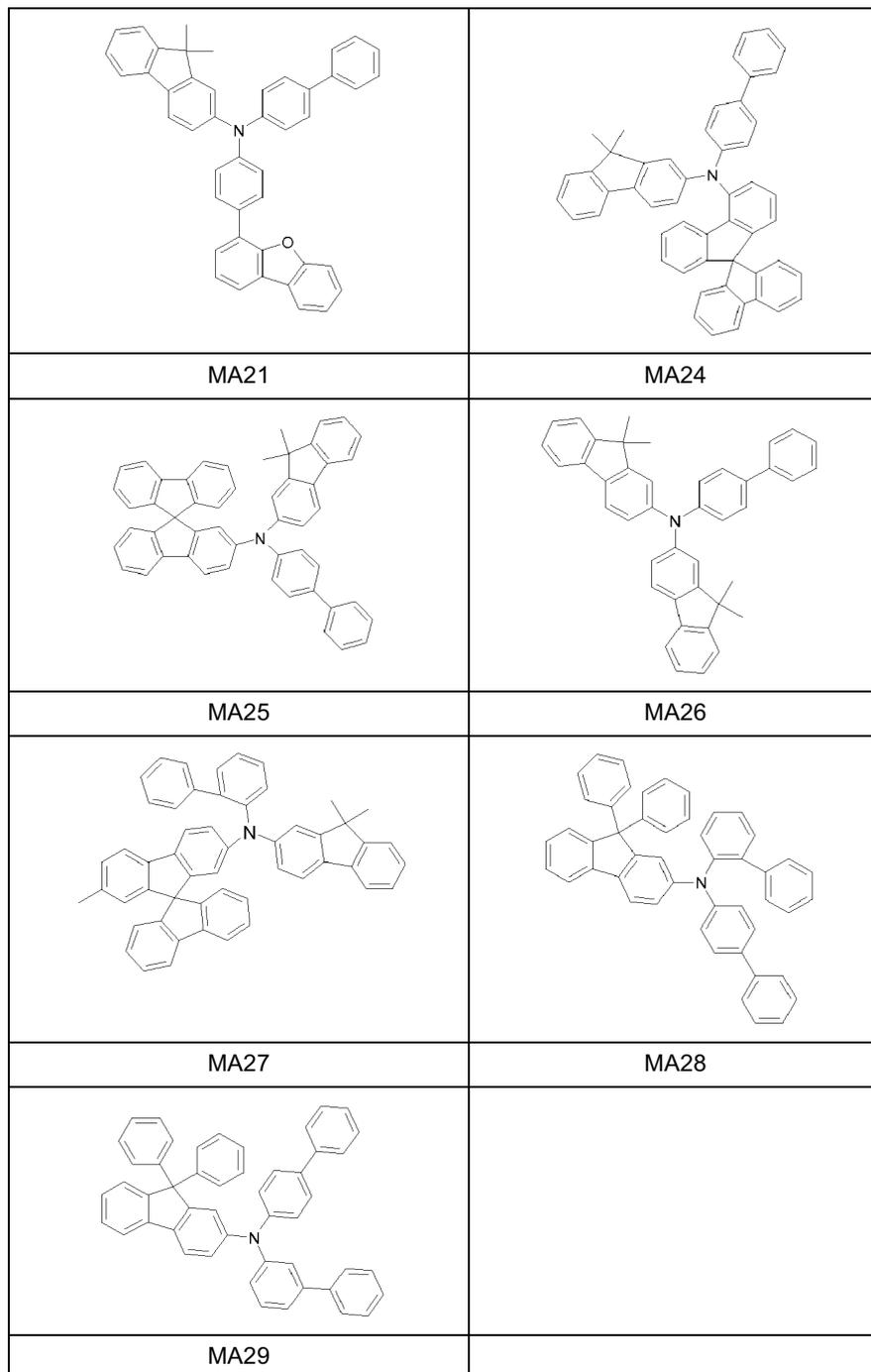
25

30

35

40

45

**Patentansprüche**

50

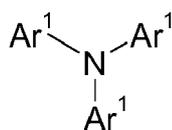
1. Elektronische Vorrichtung enthaltend

55

- Anode,
- Kathode,
- mindestens eine emittierende Schicht, welche zwischen Anode und Kathode angeordnet ist,
- mindestens eine p-dotierte Schicht A, die ein Mono-Triarylamin als Host enthält, sowie
- mindestens eine Schicht B enthaltend ein Mono-Triarylamin,

EP 3 460 864 A1

wobei das Mono-Triarylamin der Schicht A und B gleich oder verschieden gewählt ist aus Verbindungen der Formel (I)



Formel (I)

wobei gilt:

Ar¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann; und R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CHO, C(=O)R², P(=O)(R²)₂, S(=O)R², S(=O)₂R², CR²=CR²R², CN, NO₂, Si(R²)₃, OSO₂R², eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R¹ auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, CN oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R² auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

wobei mindestens eine der Gruppen Ar¹ ein aromatisches Ringsystem mit 12 bis 30 aromatischen Ringatomen ist, das gewählt ist aus Spirobifluoren und Fluoren, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein können.

2. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** Schicht A und Schicht B zwischen Anode und emittierender Schicht angeordnet sind.
3. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** Schicht A anodenseitig von Schicht B angeordnet ist.
4. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** Schicht B oder eine andere Schicht, welche ein Mono-Triarylamin enthält, unmittelbar an die emittierende Schicht angrenzt.
5. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein oder mehrere Mono-Triarylamine identisch in allen Schichten zwischen Anode und emittierender Schicht vorhanden sind.
6. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die p-dotierte Schicht A einen Dotanden enthält, der eine Elektronenakzeptorverbindung ist.
7. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Dotand der Schicht A gewählt ist aus Verbindungen, deren LUMO nicht höher liegt als 0.3 eV über dem HOMO des Mono-Triarylamins, bevorzugt nicht höher als 0.2 eV und besonders bevorzugt nicht höher als 0.1 eV.
8. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der

EP 3 460 864 A1

Dotand der Schicht A gewählt ist aus Chinodimethanverbindungen, Azaindenofluorendionen, Azaphenalenen, Azatriphenylenen, I₂, Metallhalogeniden, bevorzugt Übergangsmetallhalogeniden, Metalloxiden, bevorzugt Metalloxiden enthaltend mindestens ein Übergangsmetall oder ein Metall der 3. Hauptgruppe, und Übergangsmetallkomplexen, bevorzugt Komplexen von Cu, Co, Ni, Pd und Pt mit Liganden enthaltend mindestens ein Sauerstoffatom als Bindungsstelle.

5

9. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Dotand der Schicht A in einer Konzentration von 0.1 bis 20 Vol-%, bevorzugt 0.5 bis 12 Vol-%, besonders bevorzugt 1 bis 8 Vol-% und ganz besonders bevorzugt 2 bis 6 Vol-% vorhanden ist.

10

10. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie eine weitere Schicht C, die ein Mono-Triarylamin enthält, zwischen der Schicht B und der emittierenden Schicht enthält.

15

11. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mono-Triarylamin der Schicht C gewählt ist aus Verbindungen der Formel (I), wie in Anspruch 1 definiert, wobei mindestens eine der Gruppen Ar¹ ein aromatisches Ringsystem mit 12 bis 30 aromatischen Ringatomen darstellt, das gewählt ist aus Spirobifluoren und Fluoren, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein können.

20

12. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schicht C direkt an die Anode angrenzt.

25

13. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, gewählt aus organischen integrierten Schaltungen (OICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (OLETs), organischen Solarzellen (OSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (OFQDs), organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

30

14. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die emittierende Schicht eine phosphoreszierende emittierende Schicht ist.

35

40

45

50

55

Fig. 1



Fig. 2



Fig. 3

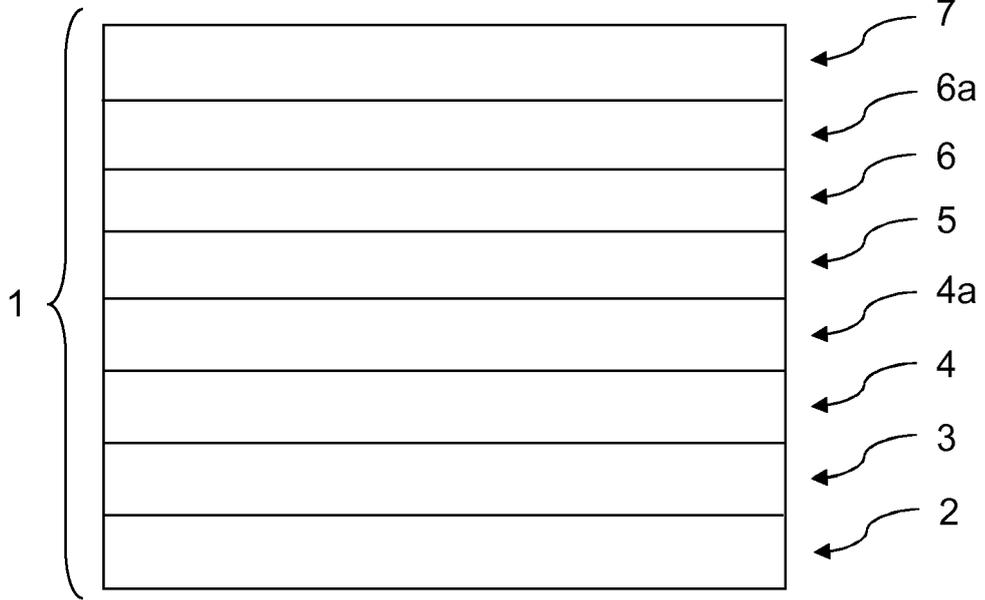
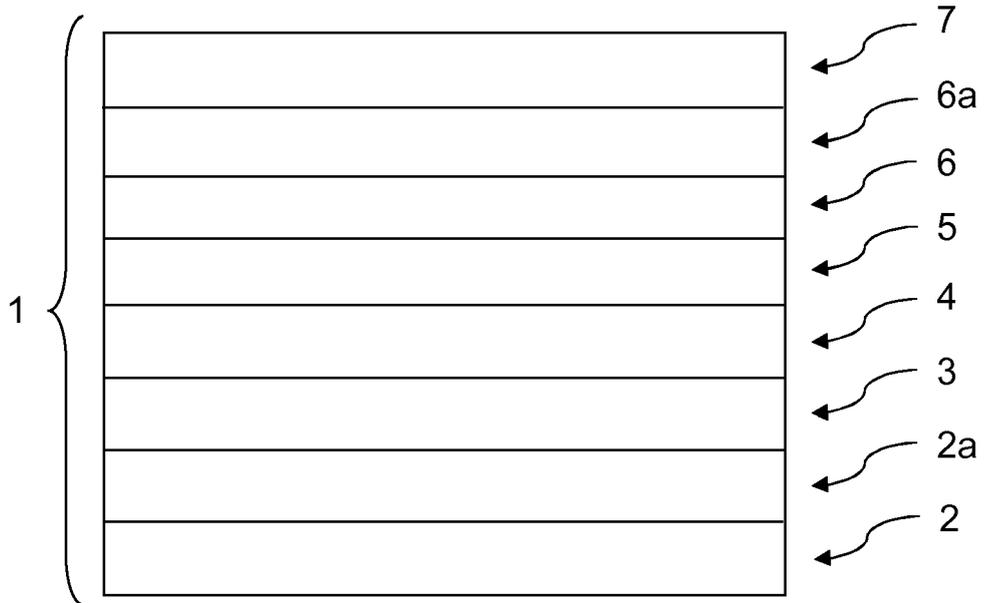


Fig. 4





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 18 20 5568

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 2 365 555 A2 (SAMSUNG MOBILE DISPLAY CO LTD [KR]) 14. September 2011 (2011-09-14)	1-8,10, 11,13,14	INV. H01L51/54 H01L51/52 H01L33/50
Y	* Absätze [0033], [0041]; Abbildung 1 * * Absätze [0043], [0057], [0058], [0152] * * Absatz [0068] - Absatz [0080]; Abbildung 5 *	1	
X	US 2010/301744 A1 (OSAKA HARUE [JP] ET AL) 2. Dezember 2010 (2010-12-02)	1-11,13, 14	
Y	* Absätze [0115], [0116], [0126]; Abbildung 1A * * Absätze [0130], [0132], [0135], [0138], [0139] * * Absatz [0280] - Absatz [0293]; Beispiel 5 * * Absatz [0300] *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) H01L G02B
X	US 2009/284143 A1 (NOMURA HIROKO [JP] ET AL) 19. November 2009 (2009-11-19)	1-9,13, 14	
Y	* Verbindungen 79,93,116 * * Verbindungen 81,94,118 * * Absatz [0112] - Absätze [0116], [0122] * * Absätze [0151], [0152], [0154] *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 12. Februar 2019	Prüfer Pusch, Catharina
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 18 20 5568

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

12-02-2019

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2365555 A2	14-09-2011	CN 102201432 A	28-09-2011
		EP 2365555 A2	14-09-2011
		JP 6192699 B2	06-09-2017
		JP 2011187959 A	22-09-2011
		JP 2016048787 A	07-04-2016
		KR 20110101418 A	16-09-2011
		US 2011215308 A1	08-09-2011

US 2010301744 A1	02-12-2010	CN 102448926 A	09-05-2012
		CN 103044269 A	17-04-2013
		CN 105541640 A	04-05-2016
		CN 106866430 A	20-06-2017
		EP 2435399 A1	04-04-2012
		JP 5202759 B2	05-06-2013
		JP 5710154 B2	30-04-2015
		JP 5788618 B2	07-10-2015
		JP 5998259 B2	28-09-2016
		JP 6235663 B2	22-11-2017
		JP 2011006405 A	13-01-2011
		JP 2013067641 A	18-04-2013
		JP 2015149485 A	20-08-2015
		JP 2016006887 A	14-01-2016
		JP 2017011290 A	12-01-2017
		JP 2018048181 A	29-03-2018
		KR 20120014913 A	20-02-2012
		KR 20130034057 A	04-04-2013
		KR 20150063601 A	09-06-2015
		KR 20170116179 A	18-10-2017
KR 20180110193 A	08-10-2018		
US 2010301744 A1	02-12-2010		
US 2015270484 A1	24-09-2015		
US 2017365782 A1	21-12-2017		
WO 2010137601 A1	02-12-2010		

US 2009284143 A1	19-11-2009	JP 5631559 B2	26-11-2014
		JP 2009298779 A	24-12-2009
		US 2009284143 A1	19-11-2009
		US 2013076237 A1	28-03-2013

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 1463130 A2 [0003]
- DE 102007031220 A1 [0003]
- US 5093698 A [0004]
- EP 1885008 A1 [0005]
- JP 1995053955 A [0005]
- WO 2011073149 A [0033]
- EP 1968131 A [0033]
- EP 2276085 A [0033]
- EP 2213662 A [0033]
- EP 1722602 A [0033]
- EP 2045848 A [0033]
- DE 102007031220 [0033]
- US 8044390 B [0033]
- US 8057712 B [0033]
- WO 2009003455 A [0033]
- WO 2010094378 A [0033]
- WO 2011120709 A [0033]
- US 20100096600 A [0033]
- WO 2012095143 A [0033]
- EP 1786050 A1 [0040]
- WO 2005011013 A [0064]
- WO 200070655 A [0069]
- WO 200141512 A [0069]
- WO 200202714 A [0069]
- WO 200215645 A [0069]
- EP 1191613 A [0069]
- EP 1191612 A [0069]
- EP 1191614 A [0069]
- WO 2005033244 A [0069]
- WO 2005019373 A [0069]
- US 20050258742 A [0069]
- EP 676461 A [0072]
- WO 2004081017 A [0072]
- WO 2004058911 A [0072] [0089]
- WO 2005084081 A [0072]
- WO 2005084082 A [0072]
- WO 2006048268 A [0072]
- WO 2006117052 A [0072] [0073]
- WO 2008145239 A [0072]
- US 20050069729 A [0073]
- WO 2005039246 A [0073]
- JP 2004288381 A [0073]
- EP 1205527 A [0073]
- WO 2008086851 A [0073]
- WO 2011088877 A [0073]
- WO 2011128017 A [0073]
- WO 2010136109 A [0073]
- WO 2011000455 A [0073]
- EP 1617710 A [0073]
- EP 1617711 A [0073]
- EP 1731584 A [0073]
- JP 2005347160 A [0073]
- WO 2007063754 A [0073]
- WO 2008056746 A [0073]
- WO 2004093207 A [0073]
- WO 2010006680 A [0073]
- WO 2005003253 A [0073]
- WO 2007137725 A [0073]
- WO 2005111172 A [0073]
- WO 2010015306 A [0073]
- EP 652273 A [0073]
- WO 2009062578 A [0073]
- WO 2010054729 A [0073]
- WO 2010054730 A [0073]
- JP 2000053957 A [0075]
- WO 2003060956 A [0075]
- WO 2004028217 A [0075]
- WO 2004080975 A [0075]
- WO 2010072300 A [0075]
- WO 06122630 A [0076]
- WO 06100896 A [0076]
- EP 1661888 A [0076]
- WO 01049806 A [0076]
- US 5061569 A [0076]
- WO 9509147 A [0076]
- WO 08006449 A [0076]
- WO 07140847 A [0076]
- WO 2012034627 A [0076] [0088]
- EP 12000929 A [0076]
- EP 12005369 A [0076]
- EP 12005370 A [0076]
- EP 12005371 A [0076]
- EP 11009127 A [0076]
- EP 11007067 A [0076]
- JP 7053955 A [0088]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *Chem. Rev.*, 2007, vol. 107, 1233 [0010]
- **PAUW et al.** *Philips Technical Review*, 1959, vol. 20, 220 [0040]

EP 3 460 864 A1

- **PAUW et al.** *Philips Research Reports*, 1958, vol. 13, 1 [0040]
- **Y. SHIROTA et al.** *Chem. Rev.*, 2007, vol. 107 (4), 953-1010 [0074]
- *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000, vol. 63, 83-99 [0080]
- **M. S. ARNOLD et al.** *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. 92, 053301 [0081]